

**INTERACCIONES MOLECULARES EN  
QUELATOS METÁLICOS DE 2,6-PIRIDINA-DICARBOXILATO:  
ESTUDIO ESTRUCTURAL**



**MOLECULAR INTERACTIONS IN  
2,6-PIRIDINE-DICARBOXILATE METALLIC CHELATES:  
A STRUCTURAL STUDY**

## **INDICE**

	<b>Pág.</b>
Introducción/Introduction.	1
I. Aportaciones previas.	7
I.1. El ácido H <sub>2</sub> pdC.	10
I.2. Quelatos de tipo M(pdC)·nH <sub>2</sub> O.	11
I.3. Derivados del anión bis-quelato [M <sup>II</sup> (pdC) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup> .	12
I.4. Compuestos conteniendo formas protonadas de pdC.	19
I.5. Compuestos ternarios tipo M(pdC)L.	21
I.5.1. Compuestos ternarios con L monodentado.	21
I.5.2. Compuestos ternarios con L bidentado.	23
I.5.3. compuestos ternarios con L tridentado.	24
I.5.4. Otros compuestos análogos.	25
<i>Modos de coordinación de pdC y formas relacionadas.</i>	26
I.6. Objetivos e interés del presente estudio/Objectives and interest of this study.	30
II. Materiales y métodos.	36
II.1. Síntesis de los compuestos.	37
II.2. Caracterización de los compuestos.	38
II.3. Estudios cristalográficos.	59
II.3 Otras técnicas experimentales	61
III. Resultados experimentales y discusión.	63
III.1. Complejos de esfera externa, derivados de [M <sup>II</sup> (pdC) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup> .	65
III.1.1. Sales de bencimidazolio(1+) y [M <sup>II</sup> (pdC) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup> .	66
III.1.2. Sales de adeninio(1+) y [M <sup>II</sup> (pdC) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup> .	75
III.1.3. Sales de 2,6-diaminopurinio(1+) y [M <sup>II</sup> (pdC) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup> .	104
III.1.4. Sales de citosinio(1+) y [M <sup>II</sup> (pdC) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup> .	114
III.2. Compuestos ternarios con M <sup>II</sup> , y adenina.	130
III.2.1. Compuestos con Cu <sup>II</sup> , pdC y adenina.	130
III.2.2. Compuestos con Co <sup>II</sup> o Zn <sup>II</sup> , pdC y adenina.	137
III.3. Compuestos ternarios con M <sup>II</sup> , pdC y derivados de 1,10-fenantrolina.	14145
III.3.1. Derivados de 1,10-fenantrolina (phen).	146
III.3.2. Derivados de 4,7-dimetil-fenantrolina (4,7-DMphen).	155
III.3.3. Derivados de 4,7-Difenil-fenantrolina (4,7-DPhphen).	160
III.3.4. Derivados de 3,4,7,8-tetrametil-fenantrolina (3,4,7,8-TMphen).	166
III.4. Derivado de 2,6-piridindicaboxamida.	179

IV. Consideraciones finales.	183
V. Conclusiones/Conclusions.	189
Bibliografía	201

## **INTRODUCCIÓN**

Entre los numerosísimos compuestos de coordinación, existe un muy amplio conjunto que engloba los denominados complejos con mezcla de ligandos, conteniendo un átomo metálico que satisface su entorno con dos o más ligandos diferentes. En un contexto más amplio, que incluya interacciones de “esfera externa”, se encuentran complejos convencionales que establecen contactos con moléculas o iones no directamente unidos al centro metálico. El estudio de uno y otro tipo de combinaciones requiere siempre de un esencial soporte estructural. En este sentido, los estudios cristalográficos representan la herramienta más valiosa para, de una parte, establecer que se está ante un complejo con mezcla de ligandos (por ejemplo, de tipo [MAB], en vez de una sal de fórmula general  $[MA_2][MB_2]$ ) y de otra, para poder esclarecer la naturaleza y magnitud de las interacciones en un complejo de “esfera externa” (como pudiera ser  $A[MB]$ ).

Desde hace bastante años, nuestro Grupo de Investigación viene trabajando en el estudio de compuestos generalmente ternarios constituidos, las más de las veces, por un catión divalente de la primera serie de transición, un quelante de naturaleza aminoácida y un ligando auxiliar, de tipo N-heterocíclico dador o análogo. Este tipo de investigaciones nos ha llevado a poner de manifiesto ciertas observaciones de carácter general y también, algunas excepciones relativas al modo en que la entrada del ligando auxiliar condiciona la conformación del ligando quelante. Estas cuestiones se pueden entender como consecuencia de un fenómeno general que se expresa en términos del “reconocimiento molecular” entre el quelato metálico y el ligando auxiliar. Este punto de vista puede, también, extenderse a la racionalización de estructuras de los complejos de “esfera externa”. En este sentido, hace unos cuatro años se presentó un “*Estudio de las interacciones interiónicas en la estructura cristalina de bis(piridina-2,6-dicarboxilato)cobre(II) de adeninio(1+) trihidrato*”, como Memoria de Tesis de Licenciatura de esta doctoranda, para optar

al Grado de Licenciada en la Facultad de Farmacia de esta Universidad de Granada. Con anterioridad a ese estudio, y desde entonces hasta el día de hoy, se han aportado un muy elevado número de estructuras cristalinas de quelatos metálicos conteniendo la forma aniónica y/o una forma protonada del ácido piridina-2,6-dicarboxílico ( $H_2pdc$ ), amén de disponerse de la estructura cristalina de este aminodiácido. En este contexto, se conocen derivados metálicos de este ligando con la mayor parte de los cationes alcalinos, alcalinotérreos, de la primera y segunda series de transición, lantánidos y varios metales de la tercera serie de transición, de postransición y de elementos actínidos. Una revisión sobre resultados estructurales relativos a la química de coordinación de este ligando, realizada en la base de datos CSD, versión 5.27 (actualización de agosto 2006) arroja 620 respuestas, que, excluyendo reiteraciones a un mismo compuesto, representan todavía más de 500 estructuras cristalinas diferentes. El examen de esta abundante información revela, en líneas muy generales, las consecuencias de la rigidez conformacional de este ligando, en sus diversas formas, así como una notoria versatilidad que, más allá del comportamiento coordinante de sus formas protonadas ( $H_2pdc$  y  $Hpdc^-$ ) y aniónica ( $pdc^{2-}$ ), trasciende incluso a su denticidad (generalmente tres, pero excepcionalmente sólo dos). Este complejo panorama se extiende hasta las combinaciones de un mismo elemento metálico en varios estados de oxidación, cuando ello es razonablemente esperable, como son los casos de los derivados de Mn(II, III), Co(II, III) o Fe(II, III) entre otros.

Una revisión exhaustiva de los antecedentes estructurales, que se conocen sobre este tema, excede con creces a lo que puede y debe pretenderse para informar sobre las *Aportaciones Previas* a esta Tesis Doctoral, inclusive en lo relativo a los derivados del ácido  $H_2pdc$  con los iones metálicos para los cuales se aportan, en ésta, resultados originales. Con todo, la presente Memoria se acompaña de un CD que incluye, entre otras cosas, ficheros en formato “pdf” de los resultados de una búsqueda general y de otras parciales, en las que sólo se incluye información de derivados de  $pdc$  con cada uno de los iones M(II) metálicos contemplados en la parte original del trabajo (M = Mn, Ni, Co o Zn). En la Memoria de la Tesina de Licenciatura se apuntó la conveniencia de extender los resultados a otros metales distintos al Cu(II), así como el interés de preparar compuestos análogos de “esfera externa” con otro tipo de nucleobases. Desde luego, estas ideas han presidido buena

parte del esfuerzo investigador desplegado durante la realización de este trabajo. No obstante, el conocimiento de otras circunstancias, puestas de manifiesto en los antecedentes, aconsejó abordar la síntesis y caracterización, sobre todo de tipo estructural, de compuestos ternarios de diversa índole, centrando esta línea de trabajo en diversos complejos con cationes divalentes de la primera serie de transición (incluido el Zn(II)) conteniendo el anión divalente pdc como quelante y diversas fenantrolinas como potenciales ligandos auxiliares.

## **INTRODUCTION**

Of the numerous coordination compounds there is a significant set that includes those referred to as compounds with ligand mixtures, containing a metallic atom that satisfies its environment with two or more different ligands. A wider context, which includes “outer sphere” interactions, holds the conventional complexes that establish contacts with molecules or ions that are not directly bound to the metallic centre. The study of one or another type of combinations always requires an essential structural support. In this respect, crystallographic studies represent the most valuable tool for, on one hand, establishing that this is a complex with a ligand mixture (for example, [MAB] type), and not a general formula  $[MA_2][MB_2]$  salt) and on the other, making it possible to clarify the nature and magnitude of the interactions in an “outer sphere” complex (as might be  $A[MB]$ ).

For many years now, our research group has been working on the study of compounds that are generally ternary compounds, made up, most of the time, of a divalent cation of the first transition series, a chelate of aminoacid nature and a donor or analogue N-heterocyclic-type auxiliary ligand. This type of research has led us to certain general observations and also, some exceptions related to the way in which the entrance of the auxiliary ligand conditions the formation of the chelate ligand. These questions can be understood as a consequence of a general phenomenon that is expressed in terms of “molecular recognition” between the metallic chelate and the auxiliary ligand. This point of view can also be extended to the rationalisation of structures of outer sphere complexes. Four years ago, a “*Study on interionic interactions on the crystalline structure of bis(piridina-2,6-dicarboxilate)copper(II) of adenine(1+) trihydrate*” was presented as a thesis for the doctorate for a degree from the Faculty of Pharmacy at the University of Granada. Before this study, and since then to the present day, a very high level of crystalline structures of metallic chelates containing the anionic and/or protonated form of piridine-2,6-dicarboxylic acid have appeared, as well as preparing the structure of this aminodiacid ( $H_2pdc$ ). In short, metallic derivatives of this ligand are known with the greater part of the alkaline, alkaline-earth cations from the first and second transition series, lanthanides and several metals from the third transition series, post-

transition and actinide elements. A review of the structural results related to the coordination chemistry of this ligand, carried out with a CSD database, version 5.27 (updated August 2006) gives 620 responses that, excluding reiterations of a single compound, represent more than 500 different crystalline structures. The examination of this abundant information reveals, in very general lines, the consequences of the conformational rigidity of this ligand, in its diverse forms, as well as the notorious versatility that, beyond the coordinate behaviour of its neutral, protonated and anionic forms, transcends even its denticity (generally three, but on exception only two). This complex panorama extends to combinations of the same metallic element in several states of oxidation, when that is reasonably expected, as is the case with magnesium, cobalt and iron derivatives, among others.

An exhaustive review of the structural antecedents, which are quite well known in this topic, considerably exceeds what can and should be included as being prior contributions to this doctoral dissertation, including that related to derivatives of H<sub>2</sub>pdc acid with metallic ions which contribute, here, original results. This thesis is accompanied by a CD/DVD that includes, among other things, pdf files with the results of a general search and other partial searches which only include information on pdc derivatives with each of the metallic M(II) ions considered in the original part of the work (M = Mn, Ni, Co o Zn). The thesis discusses the usefulness of extending the results to other metals different from copper (II), as well as the interest in preparing outer sphere analogue compounds with another type of nucleobase. Certainly, these ideas have involved a good deal of the research effort during this study. However, the knowledge of other circumstances, shown in the antecedents, suggests that a study should be made of the synthesis and characterisation, especially of a structural type, of ternary compounds of diverse types, focusing this line of work on different complexes with divalent cations of the first transition series (including zinc), containing the divalent pdc anion as a chelate and diverse phenanthrolines as potential auxiliary ligands.

## **I. APORTACIONES PREVIAS**

Como se ha indicado, la información estructural disponible relativa al ácido  $H_2pdc$  y a sus derivados metálicos, de muy diversa naturaleza y estequiometría, es extraordinariamente amplia, habiéndose registrado en la base de datos CSD (versión 5.27, actualizaciones hasta agosto 2006) más de quinientas estructuras cristalinas diferentes. La figura AP1 ilustra, según su situación en la Tabla periódica, los elementos para los cuales se dispone de al menos la estructura cristalina de un derivado de  $pdc$  (o de alguna de sus formas protonadas). No obstante, es importante resaltar que la abundancia de esta información es muy dispar para los distintos elementos metálicos, debiendo además tenerse en cuenta que existen compuestos derivados de  $pdc$  con dos elementos metálicos. La revisión de esta información resulta realmente difícil de sistematizar. Dado que, por el contenido original de la presente Tesis Doctoral, resulta a todas luces inoportuna una revisión tan amplia, en la esta Memoria se indican los resultados estructurales relativos al ácido  $H_2pdc$  y a sus derivados metálicos de cationes divalentes de la primera serie de transición, a partir del  $Mn(II)$  y hasta el  $Zn(II)$  inclusive (excluyendo derivados de este ligando con cationes trivalentes de  $Mn$ ,  $Fe$  y  $Co$ , para los que también se dispone de cierta información estructural).

La principal fuente de información estructural de las Aportaciones Previas de este trabajo es, por consiguiente la versión más actualizada de la base CSD, lo que no quita que en algún caso se complemente con aportaciones puntuales procedentes de fuentes primarias bibliográficas, sin que sus resultados hayan sido recogidos por la citada base de datos. Incluso con la restricción que se acaba de perfilar, la información disponible es notablemente amplia y significativamente dispar.

Atendiendo a las limitaciones de espacio y a la finalidad esencial de esta parte de la Memoria, se ha estimado oportuno presentar una selección de la información disponible, en el contexto indicado, con una referencia sistematizada de estructuras cristalinas relativas a derivados de  $Cu(II)$ , con indicaciones complementarias cuando

resulte procedente a compuestos análogos de otros cationes divalentes de los restantes elementos comprendidos entre el Mn(II) y el Zn(II), ambos inclusive. Por razones de claridad, los referidos compuestos se clasifican en cinco grandes grupos: 1) Compuestos tipo  $M^{II}(pdc) \cdot nH_2O$ . 2) Derivados del anión bis-quelato  $[M^{II}(pdc)_2]^{2-}$ . 3) Compuestos conteniendo las formas protonadas  $H_2pdc$  o  $Hpdc^-$  como ligando. 4) Compuestos ternarios tipo  $M(pdc)L$ , con ligando auxiliar L mono-, bi- o tri-dentado. 5) Otros compuestos análogos.

H																		
L																		
i																		
N	M																	
a	g																	
K	C		T	V	C	M	F	C	N	C	Z	G						
	a		i	v	r	n	e	o	i	u	n	a						
R	S	Y	Z	N	M		R		P	A	C	In	S	S				
b	r		r	b	o		u		d	g	d		n	b				
C	B					R			Pt		H	T	P	B				
s	a					e					g	l	b	i				

La	Ce	Pr	Nd		Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
	Th		U	Np										

Figura AP1.- Elementos para los cuales se dispone de al menos la estructura cristalina de un derivado con pdc o alguna de sus formas protonadas.

La información que se aporta en esta parte de la Memoria tiene dos finalidades esenciales. Una es la presentación del panorama general que, desde el punto de vista estructural, se tiene del ácido  $H_2pdc$  y de sus derivados metálicos. Y en segundo lugar, presentar de forma ilustrada, una razonable aproximación a los distintos modos de coordinación en que el referido ácido o sus formas aniónicas actúan como ligando. En

consecuencia, la mención de los resultados aportados con anterioridad al presente estudio se seguirá de una breve reflexión en estos sentidos.

### I.1. El ácido H<sub>2</sub>pdc.

Se conoce, desde hace tiempo, la estructura cristalina del ácido H<sub>2</sub>pdc·H<sub>2</sub>O [1, DIPICA10], que cristaliza en el sistema ortorrómbico, en el grupo espacial P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>, con cuatro moléculas de H<sub>2</sub>pdc y de H<sub>2</sub>O por celda unidad (Z = 4). La estructura del compuesto es molecular y no de ion bipolar o zwitteriónica (figuras AP2-a) y en el cristal se producen láminas por asociación de cadenas de moléculas, que interaccionan mediante enlaces de hidrógeno, según se muestra en la figura AP2-b, donde puede, además, apreciarse la participación de las moléculas de agua en la asociación entre cadenas de ácido, que se extienden a lo largo del eje *b*. Cada molécula de agua actúa como dadora de hidrógeno para un nitrógeno piridínico de una molécula H<sub>2</sub>pdc y un oxígeno carbonílico de otra, perteneciente a una cadena adyacente. Las láminas generadas, de ese modo, se apilan perpendiculares al eje *a* del cristal.

Más recientemente, se ha aportado la estructura molecular y cristalina de una forma anhidra de H<sub>2</sub>pdc [2, AFEUI]. En esta forma, el ácido adopta nuevamente una estructura molecular (figura AP3-a) donde, en ausencia de agua de hidratación, las moléculas H<sub>2</sub>pdc se asocian en cadenas infinitas a través de enlaces de hidrógeno entre pares de grupos carboxílicos de moléculas adyacentes (figura AP3-b). Es interesante resaltar la estructura “molecular” del ácido H<sub>2</sub>pdc en ambas variedades cristalinas, lo que contrasta con la bien conocida estructura zwitteriónica o de ion dipolar de muchos aminoácidos, entre los que se incluyen la mayor parte de los ácidos aminopolicarboxílicos, incluido el ácido iminodiacético (H<sub>2</sub>IDA, del que también se conocen diversas variedades cristalinas). Esta circunstancia es un reflejo de la escasa basicidad del nitrógeno piridínico, debido a su implicación en el heterociclo aromático y a la presencia de sendos grupos carboxílicos unidos a los átomos de carbono adyacentes a éste. En este sentido, resulta interesante notar que tres estudios cristalográficos

independientes han concluido que su isómero, el ácido piridina-2,3-dicarboxílico existe en su cristal como un ion bipolar.

## I.2. Quelatos de tipo $M(\text{pdc}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Se conocen tres diferentes quelatos “neutros” del cobre(II) con pdc(2-). Las formas dihidrato existen en dos variedades cristalinas diferentes [3-7]. Una consiste en cadenas infinitas,  $\{[\text{Cu}(\text{pdc})(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ , donde el cobre(II) adopta una coordinación octaédrica alargada, tipo 4+2 (variedad monoclinica, grupo  $P2_1/c$ ) [3, PYCACU; 4, PYCACU01]. La otra,  $[\text{Cu}(\text{pdc})(\text{H}_2\text{O})_2]$ , tiene una estructura molecular y el metal en coordinación tipo 4+1 (variedad triclinica, grupo P-1) [5, ECAFIX; 6, ECAFIX01; 7, ECAFIX02]. La formación de cadenas de la variedad monoclinica se debe al papel puente de uno de los grupos carboxilato del ligando pdc, que invierte uno de sus átomos de oxígeno en la coordinación de dos átomos de cobre adyacentes (figura AP-4). Las moléculas de agua se encuentran coordinadas al Cu(II) tanto en los compuestos tipo dihidrato como en la variedad trihidrato,  $[\text{Cu}(\text{pdc})(\text{H}_2\text{O})_3]$ , que cristaliza en el sistema monoclinico, grupo  $P2_1/n$  [8, PYRCU; 9, PYRCU01; 6, PYRCU02; 10, PYRCU03].

Recientemente, se han descrito dos sólidos cristalinos binarios de Mn(II) con pdc, que responden a las fórmulas  $[\text{Mn}_2(\text{pdc})_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{pdc}$  [6, XEGDIW] y  $[\text{Mn}_2(\text{pdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-(H}_2\text{O)})_n]$  [7, QARZEP]. Ambos compuestos destacan por el índice de coordinación siete de sus centros metálicos pero, mientras el primero es un complejo dinuclear con un *core* tipo  $\text{M}_2\text{O}_2$  que es además  $\text{H}_2\text{pdc}$ -solvato, el otro es un polímero en cadenas donde cada par de centros metálicos están asociados por dos oxígenos carboxilato monoatómico puente de dos ligandos pdc diferentes y por la molécula aqua puente indicada en la fórmula. Se conoce, además, un compuesto de Fe(II) con fórmula  $[\text{Fe}_2(\text{pdc})_2(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{pdc}$  [13, ZIMBAY], pero que difiere del referido para Mn(II) con el mismo tipo de composición en que el compuesto ferroso presenta índice de coordinación 6 para el metal y, lo que no es menos sorprendente, sendos ligandos pdc en función N,O-bidentada, además de O-monoatómico puente. En pocas palabras, el derivado de Fe(II) satisface la hexa-coordinación del metal restringiendo la denticidad de sus ligandos pdc, de tres a dos, a pesar de contener tres ligandos aqua coordinados a cada centro metálico.

Se ha descrito, también, la estructura cristalina y molecular del complejo  $[\text{Fe}(\text{pdc})(\text{H}_2\text{O})_3]$  [14, ZILYIC] que cristaliza en el sistema monoclinico, grupo espacial  $P2_1/n$  y es, por consiguiente, isoestructural con el compuesto de Cu(II) y composición equivalente.

Es interesante señalar que, hasta la fecha, no se han descrito estructuras cristalinas de compuestos que respondan a la fórmula tipo  $[\text{M}^{\text{II}}(\text{pdc})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , con  $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$  o  $\text{Zn}$ . No obstante, debe tenerse en cuenta que se han establecido estructuras cristalinas para compuestos de fórmula general  $[\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot \text{M}(\text{pdc})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (o muy similar) con  $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$  y  $\text{Zn}$ , que, sistemáticamente, deben considerarse (*vide infra*) como “sales complejas” resultantes de la unión entre el fragmento metal-pentaaqua y el referido anión bis-quelato, unidos mediante un grupo carboxilato puente de uno de los ligandos quelantes pdc.

### I.3. Derivados del anión bis-quelato $[\text{M}^{\text{II}}(\text{pdc})_2]^{2-}$ .

Se dispone de estructuras cristalinas conteniendo el anión bis-quelato  $[\text{M}^{\text{II}}(\text{pdc})_2]^{2-}$  para todos los iones metálicos incluidos entre el Mn y el Zn y con diversas contracciones. Entre ellas se incluye la sal  $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pdc})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [16, VENDUN] y otras sales alcalinas de formulación más compleja como por ejemplo  $\{\text{K}_2(\mu_2\text{-H}_2\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot \text{M}(\text{pdc})_2\}_n$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$  o  $\text{Zn}$ ) [15, ECENIJ y ECENOP; 17, EJALUW]. Asimismo, se conocen sales de este tipo de aniones bis-quelato con el hexaaqua-complejo del mismo metal, como por ejemplo  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Co}(\text{pdc})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [18, IQUDON], donde los ligandos pdc actúan en el anión complejo sólo como tridentados. Relacionadas con estas sales están otras de fórmula general  $[\text{M}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot \text{M}^{\text{II}}(\text{pdc})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , de las que se han determinado estructuras cristalinas para  $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$  y  $\text{Zn}$ . De estas sales, los derivados de Ni [19, HUMFEA], Cu [20, ACAGIV] y Zn [21, HAGBEW] son dihidratos ( $n = 2$ ) e isoestructurales, mientras que el compuesto de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  es monohidrato [22, ZILZEG] y el de Co es monohidrato y DMF-solvato [23, EBEWAK]. También, se ha establecido la estructura cristalina de la sal  $(\text{NEt}_4)_2[\text{Fe}(\text{pdc})_2] \cdot 3.63 \text{H}_2\text{O}$  [14, ZILYOI] y de la curiosa “sal doble” de fórmula  $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Fe}(\text{pdc})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{pdc} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [14, ZILZID], que es además un compuesto  $\text{H}_2\text{pdc}$ -solvato. En

otro orden de cosas, se dispone de la estructura cristalina de sales homo-metálicas con el catión quelado por completo (o parcialmente) por ligandos orgánicos como  $[\text{Fe}(\text{terpy})_2][\text{Fe}(\text{pdc})_2] \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot \text{H}_2\text{O}$  [24, ZIMBUS] donde *terpy* es el quelante nitrogenado tridentado 2,2':6',2''-terpiridina y  $[\text{Cu}(\text{mc})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(\text{pdc})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [25, DAPXIC] siendo *mc* un macrociclo  $\text{N}_4$ -tetradentado, respectivamente. Asimismo, se tiene información estructural de una amplia variedad de sales con diversos cationes orgánicos, entre las que destacan, por su estrecha relación con buena parte de los resultados de esta Tesis Doctoral, las series isotópicas  $(\text{H}_2\text{im})_2[\text{M}^{\text{II}}(\text{pdc})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [26, BIPQUM] y  $(2\text{MeH}_2\text{im})_2[\text{M}^{\text{II}}(\text{pdc})_2]$  [27, QALMIA] ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$  o  $\text{Zn}$ ).

Los cristales de los compuestos  $(\text{H}_2\text{im})_2[\text{M}^{\text{II}}(\text{pdc})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , donde  $\text{H}_2\text{im}$  representa el catión imidazolio(1+), consisten en estructuras laminares donde los aniones complejos se encuentran en los puntos de intersección de cadenas entrecruzadas, que se generan por la asociación de los cationes imidazolio(1+) con dos aniones adyacentes diferentes (figura AP-5). En la red, cada anión  $[\text{M}^{\text{II}}(\text{pdc})_2]^{2-}$  interacciona con cuatro cationes  $\text{H}_2\text{im}^+$  (figura AP-6). Para el derivado de Cu(II), el entorno de coordinación del metal(II) en el anión complejo (centrosimétrico) se ha descrito como un octaedro achatado, donde las distancias Cu-N(piridínico) son de 1.940(1) Å mientras las distancias Cu-O(carboxilato) son 2.173(1) ó 2.208(1) Å (figura AP-8). El origen del achatamiento de este entorno octaédrico puede estar en una situación estática asociada al estado fundamental  $d_z^2$  para el Cu(II) o bien en una situación aparente, que refleje las consecuencias de un estado fluxional asociado a una distorsión Jahn-Teller dinámica, a la que le correspondería un estado fundamental  $d_x^2 - y^2$ . Esta doble alternativa no ha sido objeto de análisis espectral o estructural. Sin embargo, el infrecuente achatamiento del entorno octaédrico del Cu(II) en este compuesto se ha explicado [26] como consecuencia de la interacción por enlace de hidrógeno de los protones imidazólicos del catión  $\text{H}_2\text{im}^+$  con los oxígenos de los grupos carboxilato presentes en ambos ligandos pdc(2-) y no coordinados al metal (figura AP-7). Esta interacción debe alargar las distancias Cu-O(carboxilato), lo que, dada la rigidez del anión pdc(2-), virtualmente plano, puede propiciar, cierto acortamiento de las distancias Cu-N(piridínico).

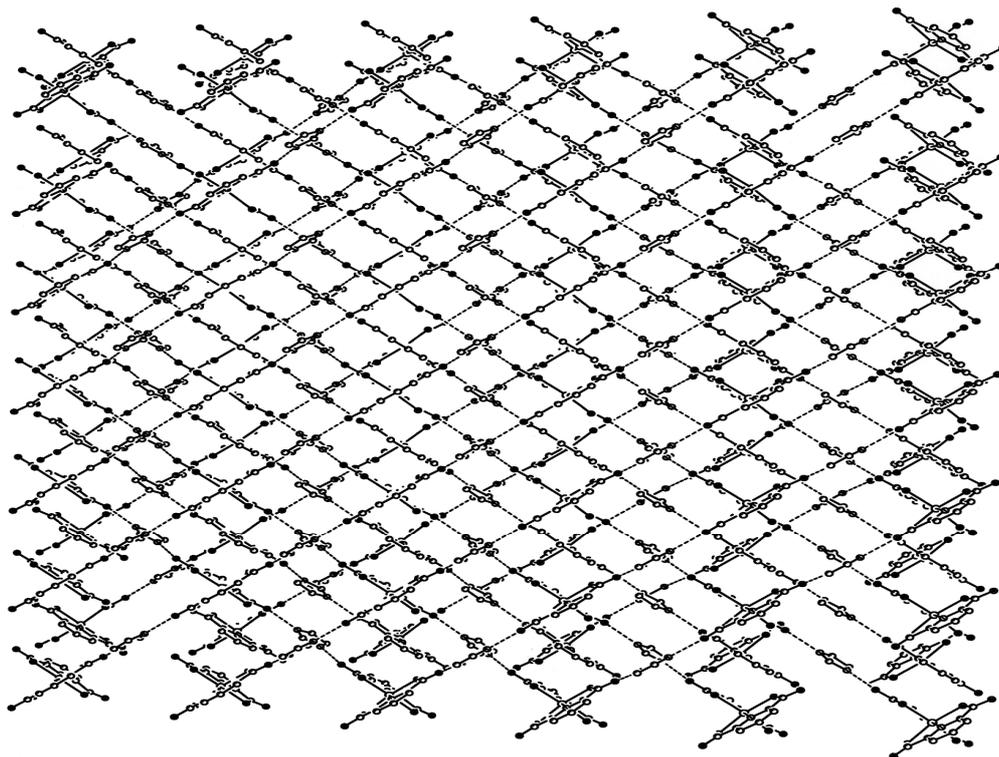


Figura AP-5. Empaquetamiento cristalino del compuesto preparado por Macdonald at cols.  $(\text{H}_2\text{im})_2[\text{Cu}(\text{pdc})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [26]. Cada anión  $[\text{Cu}(\text{pdc})_2]^{2-}$  y cuatro cationes imidazolio(1+) participan en la formación de cadenas entrecruzadas que generan una estructura laminar.

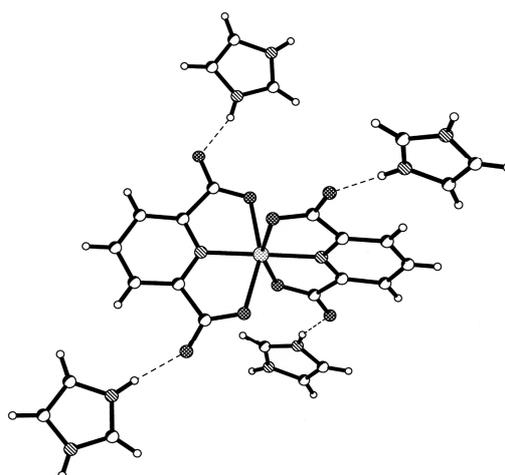


Figura AP-6. Interacción del anión  $[\text{Cu}(\text{pdc})]^{2-}$  con cuatro cationes imidazolio(1+) mediante enlaces de hidrógeno entre los protones imidazólicos y los oxígenos carboxilato no coordinados de los ligandos pdc(2-).

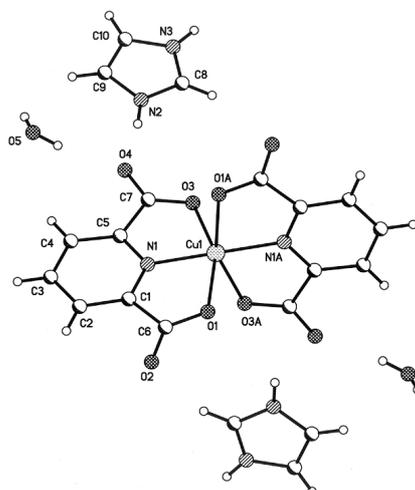


Figura AP-7. Estructura del compuesto  $(\text{H}_2\text{im})_2[\text{Cu}(\text{pdc})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Una de las circunstancias interesantes de esta red es el empaquetamiento de sus láminas de las que sobresalen, alternativamente hacia arriba y hacia abajo, anillos de los ligandos pdc(2-) del anillo complejo. Esta disposición permite la superposición de las láminas de modo que aniones de caras adyacentes de dos láminas vecinas interactúan por apilamientos- $\pi,\pi$ . La figura AP-8 muestra, en líneas a trazos, la unión entre centroides de los anillos apilados de los ligandos pdc(2-) de un anión con los otros pertenecientes a las láminas superpuestas arriba y abajo. Los parámetros estructurales de esta interacción son: distancia centroide-centroide de 3.70 Å, ángulo diedro entre planos de anillos apilados  $\alpha = 0.03^\circ$ , ángulos de deslizamiento entre anillos apilados  $\beta = \gamma = 22.68^\circ$ , distancia entre planos de anillos apilados  $d_{\pi,\pi} = 3.41$  Å. Estos datos, calculados por nosotros [69] con el programa PLATON [70] se corresponden con la terminología ilustrada en la figura AP-9 y están también de acuerdo con la observación hecha por MacDonald y cols. [26] que estiman la separación de los anillos piridilo de ligandos pdc(2-) adyacentes en 3.4 Å. Es interesante notar que la formación de superestructuras 2D en  $(H_2im)_2[Cu(pdc)_2] \cdot 2H_2O$  coexiste con la contribución de interacciones- $\pi,\pi$  entre anillos piridilo de ligandos pdc(2-) adyacentes, máxime si se tiene en cuenta que los resultados de MacDonald y cols. incluyen una serie isotópica de compuestos, de fórmula general  $(H_2im)[M^{II}(pdc)_2] \cdot 2H_2O$ , donde  $M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn$ . A nuestro parecer, éstos son los únicos derivados de pdc(2-) donde se aprecian interacciones- $\pi,\pi$  involucrando a este ligando.

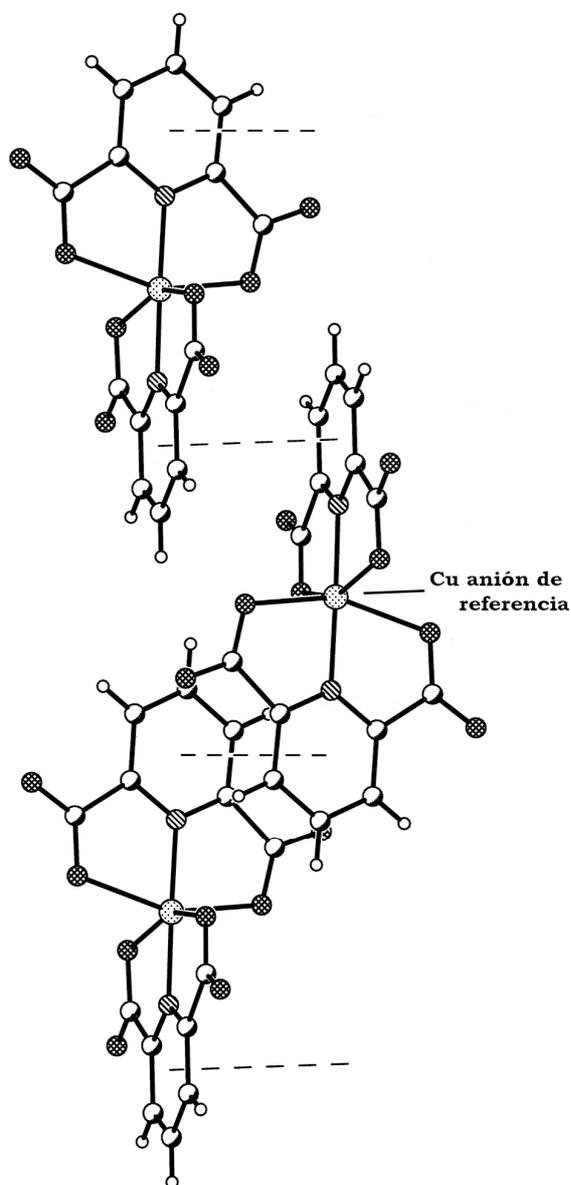


Figura AP-8. Interacción- $\pi,\pi$  entre el anillo piridilo de los ligandos pdc(2-) de un anión  $[\text{Cu}(\text{pdc})_2]^{2-}$  en el compuesto  $(\text{H}_2\text{im})_2[\text{Cu}(\text{pdc})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [26] con los anillos piridilo de ligandos pdc(2-) adyacentes, pertenecientes a las estructuras 2D superpuestas, arriba y

abajo, respecto de aquella que contiene al anión de referencia. En líneas de trazos se unen los centroides de anillos piridilo apilados.

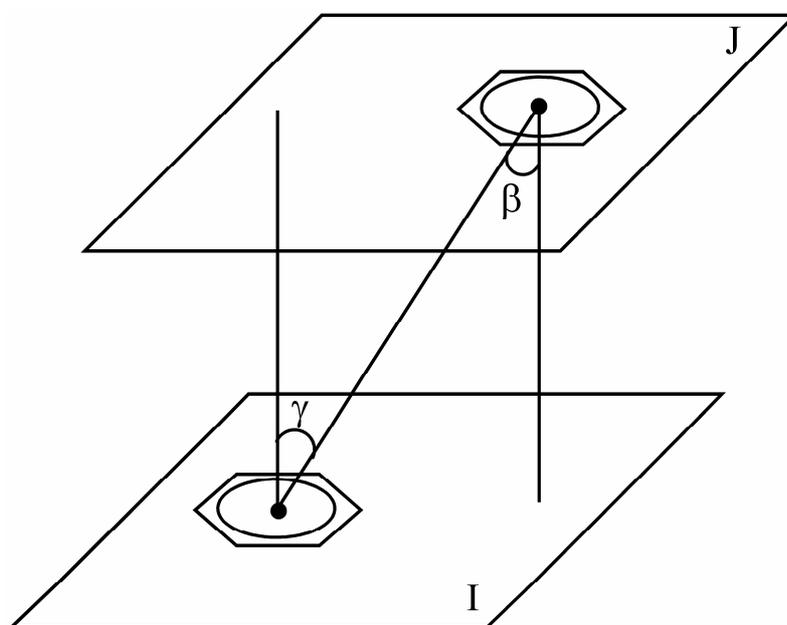


Figura AP-9. Representación esquemática de los parámetros estructurales que se estiman con el programa PLATON [70] para describir el apilamiento entre dos anillos aromáticos.

- $Cg(I)$  = Centroide del plano I (número del anillo entre paréntesis).
- $\alpha$  = Ángulo diedro entre los planos I y J ( $^{\circ}$ ).
- $\beta$  = Ángulo entre el segmento  $Cg(I) \rightarrow Cg(J)$  y la normal al plano I ( $^{\circ}$ ).
- $\gamma$  = Ángulo entre el segmento  $Cg(I) \rightarrow Cg(J)$  y la normal al plano J ( $^{\circ}$ ).

- $d_{c-c}$  = Distancia centroide-centroide (Å).
- $d_{\pi,\pi}$  = Distancias de apilamiento:
- $CgI\_Perp$  = Distancia perpendicular del Cg(I) sobre el anillo J (Å).
- $CgJ\_Perp$  = Distancia perpendicular del Cg(J) sobre el anillo I (Å).
- $RUA(J)$  = Residuo de la unidad asimétrica J.

Desde hace tiempo se sabe que, por reacción con 2,2'-bipiridina, el quelato de Cu(II) con pdc produce un compuesto singular en donde catión y anión complejos están relacionados por un enlace coordinado tipo Cu-O(carboxilato), según refleja la fórmula  $[Cu(2,2'\text{-bipy})_2\cdot Cu(pdc)_2]\cdot 4H_2O$  [28, PCXBPC]. En este compuesto, el catión complejo tiene coordinación tipo 4+1, con la posición apical satisfecha por un oxígeno carboxilato de uno de los ligandos pdc que constituye el anión complejo. De algún modo, nos encontramos con una estructura intermedia entre una típica “sal” del anión  $[Cu(pdc)_2]^{2-}$  con un catión complejo y un típico compuesto ternario “con mezcla de ligandos”. A este tipo de combinaciones pertenece el polímero lineal de fórmula  $\{[Ni(mc-\mu-O,O'\text{-pdc})]\cdot 2H_2O\}_n$ , [29, XUYHEE] donde *mc* es un macrociclo N<sub>4</sub>-tetradentado que satisface cuatro posiciones coplanares entorno al metal y donde la hexacoordinación de cada centro metálico se completa con oxígenos procedentes de dos aniones pdc diferentes. De ese modo resulta que, en la cadena polimérica sucesivos centros metálicos quelados por el macrociclo se unen alternadamente con ligandos bidentados puente de tipo  $\mu-O,O'\text{-pdc}$ . Por consiguiente, además de la situación “intermedia”, entre sal y compuesto ternario, este compuesto tiene un singular interés por la función bidentada-puente de pdc donde, además, su nitrógeno piridínico no actúa como dador.

#### **I.4 Compuestos conteniendo formas protonadas de pdc.**

Se han descrito derivados de pdc y cationes divalentes de la primera serie de transición que contienen, como ligando, tanto la forma molecular  $H_2pdc$  como la forma aniónica, parcialmente protonada,  $Hpdc^-$ . Para el Cu(II) se dispone de datos estructurales para, al menos, tres hidratos diferentes de compuestos  $[Cu(H_2pdc)(pdc)]\cdot nH_2O$ , con  $n=1$  [30, RAZNZH; 31, RAZNAH01, ambos grupo Pnna],  $n=2$  [32,

HPYRCU01, grupo Pc] y n=3 [33, HPYRCU; 30, HPYRCU02, también grupo Pc) sin que pueda descartarse que éstos dos últimos sean lo mismo. Se dispone, asimismo, de información estructural para otros complejos de tipo  $[M^{II}(H_2pdc)(pdc)] \cdot 3H_2O$  con M = Co [34, UGORIR] o Ni [35, PYDCNI; 36, PYDCNI04]. Una circunstancia que debe observarse, en este tipo de combinaciones, es la coexistencia como ligando de la forma molecular  $H_2pdc$  y del anión divalente  $pdc$  como ligandos. Además, el panorama que representa el conocimiento de varios hidratos para los referidos compuestos de cobre incrementa su complejidad, en tanto se ha descrito la estructura cristalina sal  $(H_3O^+)_2[M^{II}(pdc)_2] \cdot H_2O$  con M = Cu [37, FAYPUR] o Ni [38, QAKYUX], estructuras resuelta en el mismo grupo  $P2_1/c$ , por lo que resultan isoestructurales. Nótese que la composición elemental de este sólido se corresponde con la del complejo de Cu(II) antes referido con n=3, aunque, en este último caso, su estructura se resolvió en el grupo Pc.

Se conocen, además, estructuras de varios complejos que contienen como ligando el anión monovalente  $Hpdc^-$ , que presentan ciertas peculiaridades. Así, se tiene el compuesto  $[Cu(Hpdc)(pypzol)(H_2O)]NO_3 \cdot H_2O$  [39, ABUWOK] que, además de ser una sal, contiene un catión complejo “cuaternario” con el ligando auxiliar bidentado  $pypzol$ , donde  $pypzol$  es 2-piridil-pirazol, con dos dadores N (uno pirazólico y otro piridínico) no equivalentes. El examen detenido de esta estructura revela la preferencia coordinante del dador N-pirazólico de  $pypzol$  para coordinarse al cobre(II) en *trans* al ligando aqua, mientras su dador N-piridínico es quien se coordina en *trans* al enlace Cu-N(piridínico) del ligando  $Hpdc^-$ . Los enlaces *trans*-apicales de esta molécula, de coordinación 4+1+1, son significativamente desiguales y están formados por O-dadores, uno del grupo carboxilato (2.248 Å) y otro del grupo carboxílico (2.559 Å) del ligando  $Hpdc^-$ . En el complejo tetranuclear de  $[Cu_4(Hpdc)_2(BDFM)] \cdot 2H_2O$  [40, BEBPOO; 41, BEBPOO01), donde BDFM es bis(difenil-fosfino)metano, el ligando  $Hpdc^-$  actúa sólo como bidentado-puente, dejando libre su grupo carboxílico y usando como “agrupación  $Cu_2-O, O'$ -puente” su grupo carboxilato, que coordina cada uno de sus dos oxígenos a un centro metálico diferente. Se ha descrito un polímero, que responde a la fórmula  $\{[Na(H_2O)_2-Cu(Hpdc)(pdc)] \cdot H_2O\}_n$  [15, ECEPOR] que es, al mismo tiempo, una sal sódica y un derivado conteniendo  $Hpdc^-$  como ligando. No menos curiosa es una sal que, de forma simplificada, se puede formular como  $[Cu(mc^+)(Hpdc)(H_2O)](ClO_4)_2 \cdot 0,5H_2O$  [25, DAPXIC], recientemente descrito y donde el macrociclo  $N_4$ -

tetradentado  $mc^+$  es un ligando catiónico, portador de un “brazo”, derivado de etilendiamina, protonada en su nitrógeno “terminal”. En el catión complejo de esta sal, la hexacoordinación del cobre(II) se completa con un ligando aqua y un O-carboxilato del ligando apical monodentado  $Hpdc^-$  que, en consecuencia, contiene el nitrógeno piridínico y el grupo carboxílico relegados del entorno de coordinación del metal. Además de los complejos con formas protonadas de pdc, antes citados, para  $M = Fe, Co$  o  $Ni$ , se han descrito algunos otros, entre los que, tal vez, se podrían considerar varios derivados de  $Fe(II)$ , que van desde la sencilla molécula de fórmula  $[Fe(Hpdc)_2(H_2O)]$  [42, ZILZUP], con coordinación tipo 5+1, donde uno de los ligandos  $Hpdc^-$  es tridentado (distancia  $Fe^{II}-O(\text{carboxílico}) = 2.498 \text{ \AA}$ ) mientras que el otro es sólo bidentado y contiene el grupo carboxílico libre, hasta otros compuestos análogos pero con fórmulas tan extremadamente sorprendentes como esta sal compleja de  $M = Fe$   $[Fe^{II}(Hpdc)_2Fe^{II}(H_2O)_5]_2 \cdot [Fe^{II}(Hpdc)(pdc)Fe^{II}(H_2O)_5]_2 \cdot [Fe^{II}(pdc)_2Fe^{II}(H_2O)_4Fe^{II}(pdc)_2] \cdot [Fe^{II}(pdc)_2]_2 \cdot 13H_2O$  [14, ZILZOJ]. En esta sal, los dos primeros componentes son catiónicos (di- y mono-valente, respectivamente) mientras los dos siguientes son aniones divalentes. Las fórmulas de los derivados de  $Fe(II)$  conteniendo  $Hpdc^-$ , como ligando, resultan bastante sorprendentes y, tal vez, reflejen las condiciones de atmósfera inerte (argón) en que han sido preparadas, dando lugar a la construcción de variopintos cristales.

## I.5. Compuestos ternarios tipo $M(pdc)L$ .

El carácter quelante tridentado de pdc (anión divalente) sugiere la posibilidad de incorporar ligandos auxiliares L mono-, bi- o tri-dentados a quelatos  $M(pdc)$ . Esta estrategia para la preparación de compuestos ternarios ha sido particularmente seguida con  $M = Cu$ . La información disponible de tales complejos con mezcla de ligandos ofrece estructuras bastante previsibles junto con otras particularmente sorprendentes.

### I.5.1 Compuestos ternarios con L monodentado.

Con  $M = Cu$ , se ha determinado la estructura molecular y cristalina de un amplio abanico de compuestos ternarios tipo  $Cu(pdc)L$ , donde L es un ligando auxiliar que

aporta un nitrógeno, casi siempre heterocíclico, al entorno del centro metálico. Estos compuestos incluyen ejemplos donde L es un ligando imidazólico, piridínico, pirimidínico, pirazínico o más sofisticado. Los compuestos de este tipo con L imidazólico incluyen varios casos con L monodentado (L = 1MeHim, 2MeHim, 5MeHim), mientras que con L piridínico se conocen ejemplos donde el ligando auxiliar es monodentado (py y derivados 4-sustituídos de py como 4Dapy, 4MeOpy, 4Cpy) o bidentado-puente (como 4,4'-bipy). También se conoce la estructura de un compuesto análogo de estos últimos con  $\mu_2$ -pz. Todos estos compuestos y alguno más contienen ligandos auxiliares que coordinan un N heterocíclico a cada centro metálico. No se conocen estructuras de compuestos tipo Mn(pdc)L o Fe(pdc)L con L monodentado.

Las estructuras de derivados de Co(II) o de Ni(II) con pdc y L monodentado son derivados dinucleares con puente  $\mu$ -4,4'-bipy o  $\mu$ -pirazina de naturaleza molecular [43, LELRAV; 44, AWIHOD; 45, BIDXIW] o polímera [46, RADXEA; 47, MAQBOW y RAPWEL] o un compuesto relacionado con éstos [48, HEBDAU]. Los diferentes compuestos moleculares referidos anteriormente, tienen la fórmula general  $[(\text{H}_2\text{O})_2(\text{pdc})\text{M}^{\text{II}}(\mu\text{L})\text{M}^{\text{II}}(\text{pdc})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , donde  $\mu\text{L}$  es  $\mu$ -4,4'-bipy para M = Co o Ni y  $\mu$ -pz para M = Ni. La estructura de estos compuestos revela que el entorno de cada centro metálico es octaédrico y lo integran un pdc tridentado, un N heterocíclico del ligando auxiliar y dos ligandos aqua. Un examen detenido de estas estructuras revela que, en estos compuestos, se observa la preferencia coordinante que sitúa el dador N heterocíclico del ligando auxiliar en la posición trans al enlace M-N(pdc). Esta preferencia coordinante se ha establecido para un amplio abanico de compuestos ternarios con un catión divalente de la primera serie de transición, un quelante tridentado tipo IDA o tetradentado trípode derivado de IDA y diversos ligandos auxiliares que aportan un dador N heterocíclico a cada centro metálico.

Muy recientemente se ha descrito la estructura molecular de  $[(\text{H}_2\text{O})(\text{pdc})\text{Cu}(\mu\text{L})\text{Cu}(\text{pdc})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  donde L es un ligando flexible (metilendi-1H-imidazol) y puente que aporta a cada centro metálico un dador N imidazólico [49, DEFZOE].

### I.5.2 Compuestos ternarios con L bidentado.

Se dispone de la estructura molecular y/o cristalina de varios complejos ternarios de Cu(II), pdc y un ligando auxiliar bidentado quelante L que aporta, a cada centro metálico, dos átomos de N de naturaleza alifática [50, SAJKIX] o heterocíclica, así como un ligando tipo N,O-bidentado [51, GABFIZ]. Entre los compuestos con ligando bidentado que aportan nitrógenos heterocíclicos figuran un derivado de neocuproina de fórmula  $[\text{Cu}(\text{pdc})(2,9\text{-DMphen})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [52, WAWKAH] y un L tipo N,O-bidentado [51, GABFIZ]. La estructura de este último compuesto pone nuevamente de manifiesto la preferencia coordinante que sitúa al dador N(piridínico) del ligando auxiliar en *trans*-al enlace Cu-N(pdc).

Recientemente se aportaron las estructuras de los compuestos  $[\text{Mn}(\text{pdc})(\text{bipy})_2]\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , que contienen dos ligandos auxiliares (2,2'-bipy) e índice de coordinación siete para el centro metálico [53, LOYYON] y también la estructura de un complejo trinuclear de fórmula  $[\text{Mn}_3(\text{pdc})_3(\text{bipy})_3(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  donde los tres centros metálicos son heptadentados pero no equivalentes, los tres ligandos pdc tienen una función coordinante diferente (uno terminal es tridentado, el otro terminal es tridentado pero actúa además como puente o monoatómico) y el pdc que “quela” al átomo metálico central actúa como quelante tridentado e implica sus dos grupos carboxílicos como puentes, pero de forma diferente, uno como puente o monoatómico y el otro coordinando sendos oxígenos carboxílicos a un Mn(II) terminal además de implicar un oxígeno en la quelación del Mn(II) central. Mucho más sencilla es la estructura del compuesto  $[\text{Mn}(\text{pdc})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{H}_2\text{O}$ , un típico complejo ternario mononuclear donde el centro metálico es, en este caso, hexadentado.

Por dos veces se ha descrito la estructura de  $[\text{Co}(\text{pdc})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [54, MOPWAP; 55, MOPWAP01], además de la de un compuesto análogo de fórmula  $[\text{Co}(\text{pdc})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{H}_2\text{pdc} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [56, REFNOG], que es un  $\text{H}_2\text{pdc}$ -solvato.

Se disponen de tres estructuras de compuestos tipo Ni(pdc)(L-bidentado), uno de estos compuestos contiene como ligando auxiliar una diamina alifática (N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina) además de un ligando aqua que completa la hexacoordinación octaédrica. En este caso, uno de los nitrógenos del ligando auxiliar ocupa la posición

*trans* al enlace Ni-N (de pdc), mientras el otro queda forzosamente en *trans* al ligando aqua [57, CAYXIJ]. Otro de los compuestos, contiene un ligando auxiliar N,O-bidentado con un nitrógeno piridínico y un oxígeno N-óxido como dadores, además de un ligando aqua que, una vez más, complementa el entorno octaédrico de este ión metálico. En este compuesto el enlace Ni-N (piridínico) del ligando auxiliar ocupa también la posición *trans* al enlace Ni-N (de pdc) [58, AKUFUH]. No menos interesante parece la estructura del compuesto, también octaédrico,  $[\text{Ni}(\text{pdc})(2\text{AMpy})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4.25\text{H}_2\text{O}$  [59, IZIXEU]. La molécula octaédrica de este compuesto dispone el nitrógeno alifático del ligando auxiliar (2-aminometilpiridina) en *trans* al enlace Ni-N(pdc), mientras, sorprendentemente, su dador N-piridínico queda, por fuerza, relegado a la posición *trans* del ligando aqua.

Se han descrito tres compuestos diferentes conteniendo Zn(II), pdc y fenantrolina. Uno de ellos es la sal  $[\text{Zn}(\text{phen})_3]_4[\text{HpdcHpdcH}](\text{NO}_3)_7 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$  [60, FEJFEG]. La carga negativa del anión derivado de ambas formas protonadas de pdc y las siete cargas negativas de los nitratos compensan las ocho cargas positivas de los cuatro cationes tris(fenantrolina)cinc(II). Se conoce también la estructura de la sal  $[\text{Zn}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Zn}(\text{pdc})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  [60, FEJFIK].

Finalmente hace poco se ha aportado la estructura cristalina y molecular del compuesto “ternario”  $[\text{Zn}(\text{pdc})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , donde un nitrógeno del ligando auxiliar phen se sitúa en *trans*- al enlace Zn-N (de pdc) y donde un ligando aqua completa el entorno octaédrico del catión [61, ECULAQ]. Los derivados conteniendo Zn, pdc y phen ilustran la variedad de estequiometrías que pueden establecerse para este sistema ternario.

### **I.5.3. Compuestos ternarios con L tridentado.**

Asumiendo que el centro metálico pueda adoptar una coordinación octaédrica, cabe pensar en la posibilidad de preparar compuestos ternarios de tipo  $\text{M}(\text{pdc})\text{L}$  donde el ligando auxiliar sea capaz de actuar como tridentado, coordinando sus átomos dadores en conformación *mer*- coplanar (dada la rigidez conformacional del pdc). Sorprendentemente, el número de estructuras de compuestos que encajan en este perfil,

siendo M un catión divalente de la primera serie de transición, parece limitarse al compuesto  $[\text{Cu}(\text{pdc})(\text{terpy})]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [42, DAVGIQ], en contraste se conoce también la estructura de la sal  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{terpy})_2][\text{Fe}^{\text{II}}(\text{pdc})_2]\cdot \text{CH}_3\text{CN}\cdot \text{H}_2\text{O}$  [24, ZIMBUS] que obviamente no es un compuesto con mezcla de ligandos.

#### **I.5.4 Otros compuestos análogos.**

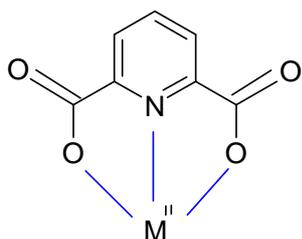
Se conocen compuestos ternarios que no encajan en los epígrafes anteriores y que, aun constituyendo casos puntuales, son interesantes por diversas razones. Así por ejemplo se ha descrito la estructura cristalina del polímero  $\{[\text{Ni}(\text{mc})(\mu\text{-O},\text{O}'\text{-pdc})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ , donde mc es un macrociclo tetradentado que parece forzar la función bidentada puente de pdc a través de oxígenos de sus carboxilatos, relegando a su nitrógeno piridínico del entorno de coordinación del metal [29, XUYHEE]. En este orden de cosas, se ha establecido la estructura cristalina de la sal  $[\text{Cu}(\text{Him})_2(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Cu}_2(\text{pdc})_2(\mu_2\text{-Cl})_2]$  [62, UFIDUI] y de compuestos análogos donde el anión es un complejo ternario con cloruro puente o con bromuro puente [63, MAWGEX].

Se conocen también estructuras de compuestos ternarios con dos o tres unidades del ligando auxiliar. A estos tipos de combinaciones pertenecen los compuestos  $[\text{M}^{\text{II}}(\text{pdc})(\text{NH}_3)_2]$  con  $\text{M} = \text{Cu}$  [64, XAZTEY], o  $\text{Zn}$  [65, ECUQAV] y  $[\text{Ni}(\text{pdc})(\text{Hbim})_3]$  [66, WAWHUI]. Sin ser estrictamente considerables compuestos “ternarios”, no dejan de ser interesantes las estructuras de los compuestos  $[\text{Cu}(\text{pdc})(2,2'\text{-bipy})(\text{py})]\cdot n\text{BtOH}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [67, DOKVOO] y  $[\text{Mn}(\text{pdc})(2,2'\text{-bipy})(\text{Him})_2]\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  [68, MABNOT].

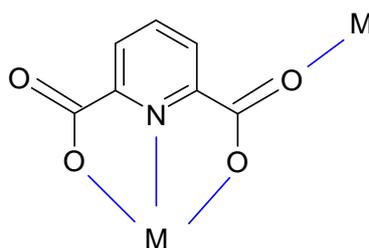
## Modos de coordinación de *pdc* y formas relacionadas

Los modos de coordinación que se ilustran a continuación representan un resumen extraído de una revisión estructural, en la base de datos CSD, para “derivados de *pdc* con elementos de la primera serie de transición”, sin restringir el estado de oxidación de estos últimos a II. (Se indica acrónimo/s con los que puede localizarse en la citada revisión estructural).

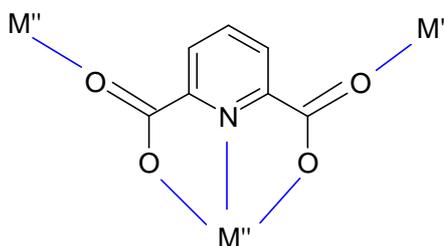
### Modos de coordinación de *pdc*<sup>2-</sup>



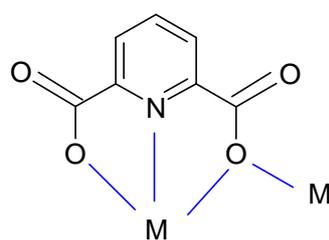
ECAFIX  
PYRCCU



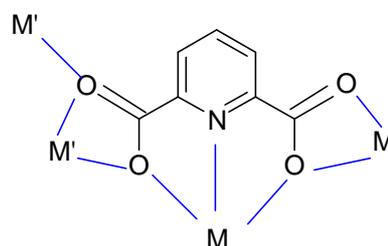
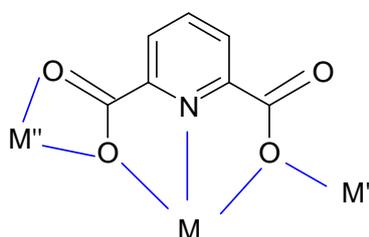
PYCACU  
ACAGIV  
EBEWAK



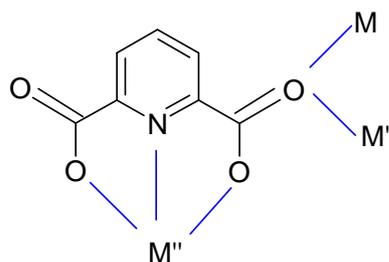
QARZEP



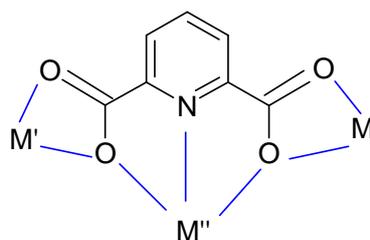
MABNIN



MABNIN

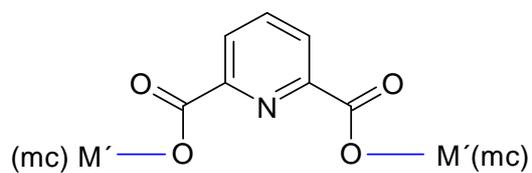


HEFTIW



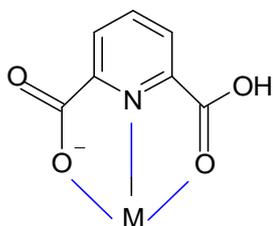
ECENIJ

RISWAR

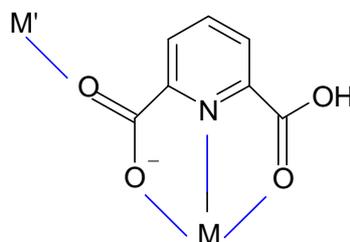


XUYHEE

**Modos de coordinación de Hpdc<sup>-</sup>**

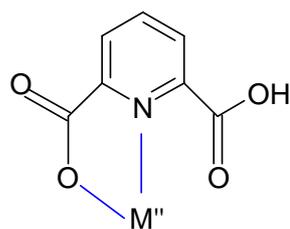
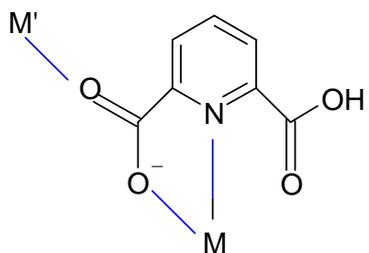


ECEPIL

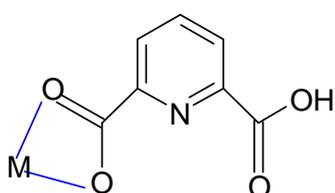


ECEPOR

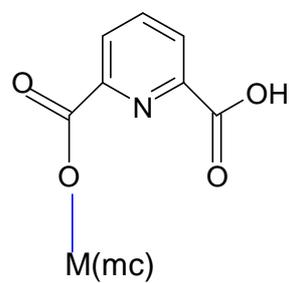
ZILZAV  
ABUWOK  
ZILZUP



BEBPOO



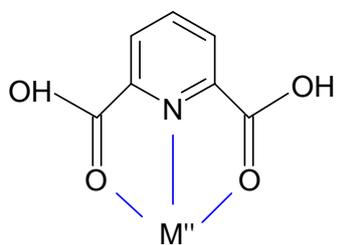
ZILZUP  
HECMEI



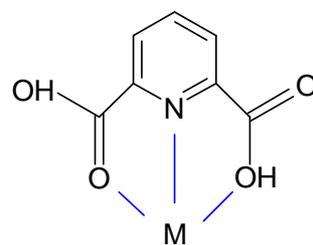
FOCSUM

DAPXIC

**Modos de coordinación de H<sub>2</sub>pdc**



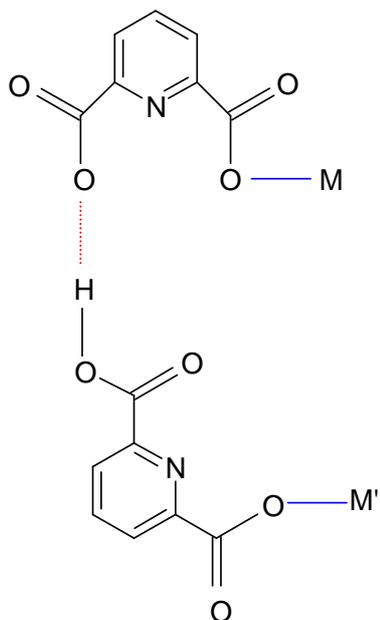
RAZNAH



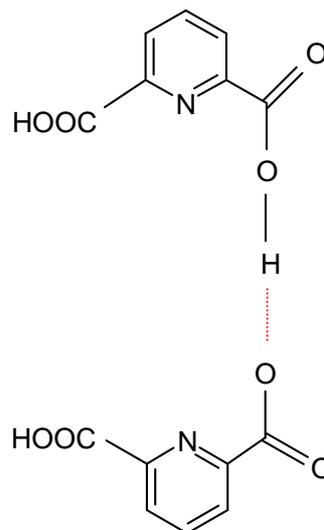
UGORIR

## Compuestos singulares

Se resaltan dos compuestos con un modo singular de coordinación, en uno de ellos [60, FEJFEG], el ácido  $H_2pdc$  no está directamente unido al centro metálico, sino en forma de solvato.



AQAEWU



FEJFEG

## I.6. Objetivos e interés del presente estudio.

Como reiteradamente se ha indicado, el soporte estructural de la química de coordinación relativa al ligando 2,6-piridinadicarboxilato o sus formas protonadas, es amplísimo. Incluso ciñéndose a los complejos con cationes divalentes de la primera serie de transición, se aprecia la facilidad con que este ligando produce cristales de naturaleza bien diferente, además de algunos compuestos en donde el propio ácido H<sub>2</sub>pdc co-cristaliza con un complejo generando un H<sub>2</sub>pdc solvato, en ausencia o presencia de otras moléculas de disolvente no coordinadas al ion metálico. Parece claro que una circunstancia relevante que ha conducido a este panorama es la disponibilidad y el bajo costo del ácido H<sub>2</sub>pdc. No es improbable que la química de coordinación relacionada con este ácido y sus formas aniónicas esté también impulsada por la versatilidad funcional y estructural que se desprende de lo ya conocido al respecto. Sobre esta base, plantearse nuevos objetivos no es del todo descabellado, aunque ello represente asumir el riesgo que otros Grupos de Investigación aporten resultados coincidentes con los propios.

Hace unos años, el panorama era bastante más restringido. Durante este tiempo, el número y la diversidad de estructuras moleculares y/o cristalinas relacionadas con complejos metálicos de pdc (o sus formas protonadas) es bastante notable, reflejando el interés y los esfuerzos de un nutrido grupo de investigadores por este campo u otros muy afines. Por lo que respecta a la aportación original de esta Tesis Doctoral, las aportaciones recientes abarcan tanto a diversos compuestos de esfera externa, en los que un anión [M<sup>II</sup>(pdc)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> se reconoce con un catión (orgánico o inorgánico) y a compuestos estrechamente relacionados con ellos, así como a diversos complejos ternarios de fórmula general M<sup>II</sup>(pdc)L donde L es un ligando auxiliar. Unidos a esta corriente investigadora y guiados por nuestros propios resultados o los de otros, el desarrollo de los acontecimientos nos ha conducido a la situación actual persiguiendo los objetivos que, a continuación, se puntualizan:

1° Como inicio de nuestros estudios, en el marco de esta Tesis Doctoral, se investigó la reacción, en disolución, del quelato  $\text{Cu}(\text{pdc}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$  con la nucleobase adenina, trabajo que constituyó el motivo de la Tesis de Licenciatura de la Doctoranda. Los primeros ensayos revelaron la formación de dos tipos de cristales fácilmente diferenciables, cuya caracterización condujo a la identificación de un compuesto binario de tipo  $\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{pdc})(\text{pdc}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$  y otro, no descrito con anterioridad, consistente con una sal del catión adeninio (1+) y del anión  $[\text{Cu}(\text{pdc})_2]^{2-}$ . Los resultados así obtenidos nos motivaron, como perspectivas de futuro, a intentar la preparación de una serie isotópica de sales de adeninio (1+) con cationes  $\text{M}^{\text{II}}(\text{pdc})$ . Este horizonte es uno de los que con más ahínco se ha perseguido durante la realización del presente trabajo y por coherencia científica, los resultados obtenidos al respecto serán presentados incluyendo aquellos que se lograron durante la realización de la referida Tesis de Licenciatura. Al hilo con estos resultados, se estimó procedente iniciar la preparación y caracterización estructural de sales del anión  $[\text{Cu}(\text{pdc})_2]^{2-}$  con formas protonadas de otras nucleobases naturales o sintéticas. Así mismo tomando como referencia las aportaciones de MacDonald y otros, se estimó particularmente interesante la preparación y caracterización estructural de una serie de sales derivadas de cationes  $[\text{M}^{\text{II}}(\text{pdc})_2]^{2-}$  con el catión benzimidazolio que, en cierto modo, puede correlacionarse con el catión adeninio 1+ y otros cationes de tipo purinio(1+).

2° En otro orden de cosas, nos vimos sorprendidos por la ausencia de información estructural sobre compuestos ternarios derivados de  $\text{M}^{\text{II}}(\text{pdc})$  con nucleobases, de modo que orientamos parte de nuestros esfuerzos del presente trabajo a este fin centrándonos, en particular, a la obtención y caracterización estructural de compuestos con fórmula general tipo  $\text{M}^{\text{II}}(\text{pdc})\text{AdeH}$ .

3° No se han escatimado esfuerzos en la preparación de compuestos ternarios de tipo  $\text{M}^{\text{II}}(\text{pdc})(\text{fenantrolina})$ , sin perder de vista que, desde hace tiempo, se sabe que el sistema ternario  $\text{Cu}(\text{II})/\text{pdc}/2,2'$ -bipy produce un compuesto, referido con anterioridad, que es un complejo “frontera” entre un complejo ternario y una sal de análoga composición. En este contexto, se han investigado varios sistemas conteniendo 1,10-fenantrolina y varios derivados de ésta.

4° Existe cierta información sobre compuestos ternarios derivados de  $M^{II}(\text{pdc})$  con ligando auxiliares tridentados. Sin ser éste, para nosotros, un objetivo fundamental, no obstante contemplamos la sugestiva posibilidad de obtener un complejo ternario de tipo  $\text{Cu}(\text{pdc})(\text{pdcam}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , donde  $\text{pdcam}$  es 2,6-piridin-dicarboxamida.

5° Durante la realización de esta Tesis Doctoral, en la que buena parte de los objetivos incluyen nucleobases, se estimó oportuno complementar la formación de la doctoranda con una estancia en un prestigioso Grupo de Investigación que desarrollara una química afín. Puestos en contacto con el Prof. Bernhard Lippert, gentilmente concedió su aprobación para una estancia de la doctoranda en su Grupo de Investigación, en el Departamento de Química Inorgánica III, Facultad de Química, de la Universidad de Dortmund, estancia que se prorrogó de Octubre de 2005 a Abril de 2006, ambos inclusive. Parte de los complejos ternarios que contienen adenina como ligando auxiliar han sido estudiados durante dicha estancia. Otros resultados obtenidos en esta estancia, no se incluyen en la presente Memoria.

En pocas palabras, los ejes principales que apuntan hacia los objetivos del presente trabajo incluyen la obtención de sales o complejos de esfera “externa” con cationes de nucleobases, compuestos ternarios con ligandos auxiliares monodentados de tipo nucleobase y compuestos ternarios con ligandos auxiliares de tipo  $\alpha, \alpha'$ -dimina aromática phen y derivados).

## I.6. Objectives and interest of this study.

As has been often noted, the structural support of the coordination chemistry related to the ligand 2,6-pyridinedicarboxylate or its protonated forms is significant. Even when limited to complexes with divalent cations of the first transition series, it is clear how easily this ligand produces crystals of a rather different nature, in addition to some compounds where the H<sub>2</sub>pdc itself co-crystallises with a complex generating a solvate H<sub>2</sub>pdc, in the absence or presence of other dissolvent molecules that are not coordinated to the metallic ion. It seems clear that a relevant circumstance that has led to this panorama is the availability and low cost of the acid H<sub>2</sub>pdc. It is likely that the coordination chemistry related to this acid and its anionic forms is also driven by the functional and structural versatility that is already well-known in this respect. Establishing new objectives upon this base is valuable, although it assumes the risk that other research groups will contribute results that coincide with one's own.

A few years ago, the panorama was much more restricted. At this time, the number and diversity of molecular and/or crystalline structures related to metallic pdc complexes (or their protonated forms) is quite notable, reflecting the interest and efforts of a large number of groups of researchers in this and other similar fields. Regarding the original contribution of this dissertation, the recent results include both different outer sphere compounds in which the  $[M^{II}(pdc)_2]^{2-}$  anion is recognised with a cation (organic or inorganic) and compounds closely related to them, as well as different ternary complexes of the general formula  $M^{II}(pdc)L$  where L is an auxiliary ligand. Following this research current, and either guided by our own results or those of others, the development of events has led us to the current situation where we are pursuing the objectives that are set forth below:

1) At the beginning of our studies, in the framework of this dissertation, we studied the reaction in solution of the chelate  $Cu(pdc)\cdot nH_2O$  with the nucleobase adenine, a body of work that motivated this dissertation degree. The first tests showed the formation of two types of easily differentiable crystals whose characterisation led to the identification of a  $Cu(H_2pdc)(pdc)\cdot nH_2O$ -type binary compound and another, not

heretofore described, consistent with a 1+ and  $\text{Cu}(\text{pdc})_2^{2-}$  anion adenine cation salt. The results thus obtained encouraged us, with a view to the future, to try to prepare an isotopic series of 1+ adenine salts with  $\text{M}^{\text{II}}(\text{pdc})$  cations. This horizon is one which has been more determinately pursued during the course of this work and for reasons of scientific coherence, the results obtained in this respect will be presented alongside those that were reached during the dissertation process itself. From these results, it was considered useful to begin the structural characterisation and preparation of  $\text{Cu}(\text{pdc})_2^{2-}$  salts with protonated forms of other natural or synthetic nucleobases. Furthermore, drawing on contributions by MacDonald and others as a reference point, the structural characterisation and preparation of a series of salts derived from  $\text{M}^{\text{II}}(\text{pdc})_2^{2-}$  cations with the benzimidazole cation seemed particularly interesting and could, in a certain sense, be related to the 1+ adenine cation and other purine-type cations.

2) In the meantime, we were surprised by the absence of structural information on ternary compounds derived from  $\text{M}^{\text{II}}(\text{pdc})$  with nucleobases, such that we focused part of our efforts on this work with the aim of taking a particularly close look at the structural characterisation and crystallisation of compounds with a general  $\text{M}^{\text{II}}(\text{pdc})\text{AdeH}$ -type formula.

3) No effort was spared in the preparation of  $\text{M}^{\text{II}}(\text{pdc})(\text{phenantroline})$ -type ternary compounds without losing sight of the fact that for quite a while, it has been known that the  $\text{Cu}(\text{II})/\text{pdc}/2,2'$ -bipy ternary system produces a compound, referred to above, which is a “frontier” complex between a ternary complex and an analogue composition salt. In this context, several systems containing 1,10-phenantroline and several derivatives of this were studied.

4) There is some information about ternary compounds derived from  $\text{M}^{\text{II}}(\text{pdc})$  with auxiliary tridentate ligands. While this was not one of our main objectives, we nonetheless considered the suggestive possibility of obtaining a  $\text{Cu}(\text{pdc})(\text{pdcam}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ -type ternary complex where  $\text{pdcam}$  is 2,6-pyridin-dicarboxamida.

5) During the research for this dissertation for which a large number of the objectives included nucleobases, it was deemed appropriate to complete the PhD training doing research with a prestigious research group that was investigating similar

chemistries. Once contacted, Prof. Bernhard Lippert kindly gave his approval for a doctoral stay with his research group in the Department of Inorganic Chemistry III, Chemistry Faculty, University of Dortmund, a collaboration that took place from October 2005 to April 2006. Some of the ternary complexes that contain adenine as an auxiliary ligand were studied during this visit. Other results obtained during this time are not included in this dissertation.

In a few words, the main axes guiding the objectives in this work include obtaining salts or outer sphere complexes with nucleobase cations, ternary compounds with nucleobase-type monodentate auxiliary ligands and ternary compounds with  $\alpha,\alpha'$ -dimine phen aromatic-type auxiliary ligands.

## **II. MATERIALES Y MÉTODOS.**

## II.1. Síntesis de los compuestos.

Procedimiento general de síntesis de los compuestos que se aportan en esta Memoria de Tesis Doctoral consiste en la reacción de los diferentes carbonatos metálicos y  $H_2pdc$  con una estequiometría determinada, en agua, o en diferentes disolventes alcohólicos y seguidos de la adición de un ligando auxiliar en la proporción adecuada. La reacción entre el ácido y el carbonato básico de cobre se hace sistemáticamente en un medio acuoso y/o alcohólico iniciándola con calefacción moderada (temperatura  $< 50^\circ C$ ), agitación constante y vacío (trompa de agua), teniendo ambos productos en un matraz kitasato de 500ml, tapado. Cuando la reacción parece completa y no se observan visualmente reactivos, se suprime el vacío y se prolonga la agitación y calefacción hasta que los reactivos hayan reaccionado. A continuación se adiciona el ligando auxiliar y se mantienen las condiciones de agitación y calefacción. La disolución resultante se filtra sin vacío sobre un cristizador y se deja evaporar a temperatura ambiente o en casos específicos se conservan en una estufa a una temperatura estabilizada de  $35^\circ C$ .

### Relación de reactivos

$Cu_2CO_3(OH)_2$ , tipo malaquita (Aldrich) y aspecto amorfo (Panreac).

$Zn_2CO_3(OH)_2$  (Merck)

$NiCO_3 \cdot 2Ni(OH)_2 \cdot 4H_2O$  (Merck)

$Co_2CO_3(OH)_2 \cdot 2H_2O$  (Acros)

$MnCO_3$  (Aldrich)

ácido piridín-2,6-dicarboxílico,  $H_2pdc$  (Aldrich)

2,6-piridín-dicarboxamida,  $pdcam$  (Aldrich)

## **Relación ligandos auxiliares**

*Adenina ó 6-amino-purina, Hade (Aldrich)*

*Benzimidazol, Hbim (Aldrich)*

*Citosina ó 4-amino-2-hidroxi-pirimidina, Hcyt (Sigma)*

*2,6-diaminopurina, Hdap(Acros)*

*4,7-difenil-1,10-fenantrolina, DPhphen (Aldrich)*

*4,7-dimetil-1,10-fenantrolina, DMphen, (Aldrich)*

*1,10-fenantrolina, phen (Aldrich)*

*Isocitosina ó 2-amino-4-hidroxi-pirimidina, Hicyt (Sigma)*

*3,4,7,8-tetrametil-1,10-fenantrolina, TMphen, (Aldrich)*

## **II.2 Caracterización de los compuestos.**

De carácter general, los compuestos que han sido sintetizados han sido sistemáticamente caracterizados por difracción de rayos X por otras técnicas, que se describen mas abajo. Con objeto de no alargar la Memoria de esta Tesis, a continuación se recoge para cada uno de los compuestos, por orden de numeración, su fórmula empírica correspondiente, la fórmula establecida por el estudio cristalográfico, separando su contenido en agua de hidratación o no coordinada, los datos de análisis elemental orgánico experimental y calculados (entre paréntesis), la cantidad de milimoles de sal metálica, H<sub>2</sub>pdc y ligandos auxiliares empleados en la síntesis, así como la cantidad y tipo de disolvente y el rendimiento práctico de uno o varios ensayos de síntesis (valor medio), así como las datos obtenidos del estudio de características fisicoquímicas del compuesto entre los que aparecen el análisis termogravimétrico (TG), estudio espectro infrarrojo (IR), resonancia de espín electrónico (RSE) y estudio del espectro electrónico (E.E) de los diferentes compuestos.

**Compuesto ( 1 ): (H<sub>2</sub>bim)<sub>2</sub>[Co<sup>II</sup>(pdc)<sub>2</sub>].3H<sub>2</sub>O**

Fórmula empírica: C<sub>28</sub> H<sub>20</sub> Co N<sub>6</sub> O<sub>8</sub> · 3H<sub>2</sub>O, PM = 681.47(CPM), 681.48

(cristal)

Análisis elemental (%): C 49.21 (49.35), H 3.72 (3.85), N 12.49 (12.33)

mmol reactivos: Co<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O / H<sub>2</sub>pdc / Hbim = 1 / 2 / 2

V<sub>t</sub> = 60ml H<sub>2</sub>O

Rendimiento: 68%

Propiedades:
<b>TG</b>
n (H <sub>2</sub> O) = 2.65 H <sub>2</sub> O (PM = 675.17)
% H <sub>2</sub> O: 7.071 (7.076), ΔT = 75-205°C.
% Residuo (Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ): 12.268 (11.911), ΔT = 450°C.
Gases: H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , CO, N <sub>2</sub> O, NO y NO <sub>2</sub> (t).
<b>IR (cm<sup>-1</sup>)</b>
□□□□□ <sub>as</sub> (H <sub>2</sub> O) 3399, □ <sub>s</sub> (H <sub>2</sub> O) 3287, □□□□□□□□□□
pdc □□□□ <sub>as</sub> (COO) 1597, □ <sub>s</sub> (COO) 1384, □ (C-H) 768, 749, 732.
H <sub>2</sub> bim □□□□□□□□□□ 3184 □□□□□□□□□□ (N <sup>+</sup> -H) serie picos 2800-2250; □□□□□□□□□□ (N <sup>+</sup> -H) 2579□□□□□□ 1516
<b>E.E:</b> □ <sub>max</sub> □□□□□□□□□□ 17241, 8629 y 6807 (cm <sup>-1</sup> ) a 580 nm, 970 nm y 1469 nm.
Hábito Oh (achatado).

**Compuesto ( 2 ): (H<sub>2</sub>bim)<sub>2</sub>[Ni<sup>II</sup>(pdc)<sub>2</sub>].3H<sub>2</sub>O**

Fórmula empírica: C<sub>28</sub> H<sub>20</sub> Ni N<sub>6</sub> O<sub>8</sub> · 3H<sub>2</sub>O, PM = 681.23 (CPM), 681.26

(cristal)

Análisis elemental (%): C 49.88 (49.87), H 3.94 (3.85), N 12.53 (12.34)

mmol reactivos: Ni<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O / H<sub>2</sub>pdc / Hbim = 0.33 / 2 / 2

V<sub>t</sub> = 100ml H<sub>2</sub>O

Rendimiento: 60%

Propiedades:

**TG**

n H<sub>2</sub>O = 2.69 (PM = 675.65)

% H<sub>2</sub>O: 7.173 (7.187), ΔT = 65-190°C.

% Residuo (NiO): 11.053 (10.624), ΔT = 480°C.

Gases pirólisis: H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub>O, NO y NO<sub>2</sub>(t).

**IR** ( $\text{cm}^{-1}$ )

$\nu_{\text{as}}(\text{H}_2\text{O})$  3398,  $\nu_{\text{s}}(\text{H}_2\text{O})$  3286,  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$  1597,  $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$  1670,  $\nu(\text{C-H})$  750, 735.

$\nu_{\text{as}}(\text{H}_2\text{O})$  3407,  $\nu_{\text{s}}(\text{H}_2\text{O})$  3250,  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$  1597,  $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$  ~1375,  $\nu(\text{C-H})$  770, 749 y 730.

**E.E:**  $\lambda_{\text{max}}$  16260 y 976 ( $\text{cm}^{-1}$ ) a 615 nm y 1025 nm.

Hábito Oh (achatado).

**Compuesto ( 3 ): (H<sub>2</sub>bim)<sub>2</sub>[Cu<sup>II</sup>(pdc)<sub>2</sub>] $\cdot$ 3H<sub>2</sub>O**

Fórmula empírica: C<sub>28</sub> H<sub>20</sub> Cu N<sub>6</sub> O<sub>8</sub>  $\cdot$  3H<sub>2</sub>O, PM = 686.09 (CPM), 686.09 (cristal)

Análisis elemental (%): C 48.86 (49.02), H 3.97 (3.82), N 13.04 (12.25)

mmol reactivos: Cu<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>pdc / H<sub>2</sub>bim = 0.5 / 2 / 2

V<sub>t</sub> = 80ml H<sub>2</sub>O

Rendimiento: 63%

Propiedades:

**TG**

n H<sub>2</sub>O = 2.65 (PM = 679.78)

% H<sub>2</sub>O: 7.023 (7.066),  $\Delta T$  = 50-260°C.

% Residuo (CuO): 11.700 (12.700),  $\Delta T$  = 500°C.

Gases pirólisis: H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub>O, NO y NO<sub>2</sub>(t).

**IR** ( $\text{cm}^{-1}$ )

$\nu_{\text{as}}(\text{H}_2\text{O})$  3407,  $\nu_{\text{s}}(\text{H}_2\text{O})$  3250,  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$  1597,  $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$  ~1375,  $\nu(\text{C-H})$  770, 749 y 730.

$\nu_{\text{as}}(\text{H}_2\text{O})$  3407,  $\nu_{\text{s}}(\text{H}_2\text{O})$  3250,  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$  1597,  $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$  ~1375,  $\nu(\text{C-H})$  770, 749 y 730.

**E.E:**  $\lambda_{\text{max}}$  = 12500 y 7310 ( $\text{cm}^{-1}$ ) a 800 nm y 1368 nm.

Hábito Oh (achatado).

**RSE:**  $g_{\parallel} = 2.04 < g_{\perp} \sim 2.00$ .

A<sub>||</sub> 170 gauss.

Axial invertido.

**Compuesto ( 4 ): (H<sub>2</sub>bim)<sub>2</sub>[Zn<sup>II</sup>(pdc)<sub>2</sub>] $\cdot$ 3H<sub>2</sub>O**

Fórmula empírica: C<sub>28</sub> H<sub>20</sub> Zn N<sub>6</sub> O<sub>8</sub>  $\cdot$  3H<sub>2</sub>O, PM = 687.93 (CPM), 687.92 (cristal)

Análisis elemental (%): C 48.78 (48.89), H 3.96 (3.81), N 12.70 (12.22)

mmol reactivos:  $\text{Zn}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 / \text{H}_2\text{pdc} / \text{Hbim} = 0.5 / 2 / 2$

$V_t = 80\text{ml H}_2\text{O}$

Rendimiento: 54%

Propiedades:

**TG** datos no disponibles

**IR** ( $\text{cm}^{-1}$ )

$\text{H}_2\text{O}$ :  $\nu_{\text{as}}(\text{H}_2\text{O})$  3426,  $\nu_{\text{s}}(\text{H}_2\text{O}) \sim 3250$ ,  $\nu_{\text{H}_2\text{O}}$  1677

$\text{pdc}^{2-}$ :  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$  1596,  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}) \sim 1382$ ,  $\nu(\text{C-H})$  769, 749 y 733.

$\text{H}_2\text{bim}$ :  $\nu_{\text{C-H}}$  1535 y 1518.

**Compuesto ( 5 )**:  $(\text{H}_2\text{ade})_2[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{pdc})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Fórmula empírica:  $\text{C}_{24} \text{H}_{18} \text{Mn} \text{N}_{12} \text{O}_8 - 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{PM} = 711.46(\text{CPM})$ , 713.51 (cristal)

Análisis elemental (%): C 41.41 (40.52), H 3.66 (3.40), N 23.50 (23.62)

mmol reactivos:  $\text{MnCO}_3 / \text{H}_2\text{pdc} / \text{Hade} = 0.5 / 1 / 1$

$V_t = 110 \text{ ml H}_2\text{O}$

Rendimiento: 55%

Propiedades:

**TG**

$n\text{H}_2\text{O} = 2.75$  ( $\text{PM} = 706.96$ )

%  $\text{H}_2\text{O}$ : 7.018 (7.010),  $\Delta T = 90\text{-}210^\circ\text{C}$ .

% Residuo ( $\text{MnO}$ ): 11.769 (11.252),  $\Delta T = 480^\circ\text{C}$ .

Gases pirolysis:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}(t)$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  y  $\text{NH}_3(t)$ .

**IR** ( $\text{cm}^{-1}$ )

$\nu_{\text{as}}(\text{H}_2\text{O}) \sim 3507$  y 3423,  $\nu_{\text{s}}(\text{H}_2\text{O})$  3249,  $\nu_{\text{H}_2\text{O}}$  1617

$\text{pdc}^{2-}$ :  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$  1596,  $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$  1369,  $\nu(\text{C-H})$  769, 749 y 733.

$\text{H}_2\text{ade}$ :  $\nu_{\text{C-H}}$  3193 y 1513

**Compuesto ( 6 )**:  $(\text{H}_2\text{ade})_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{pdc})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Fórmula empírica:  $\text{C}_{24} \text{H}_{18} \text{Co} \text{N}_{12} \text{O}_8 - 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{PM} = 715.46$  (CPM), 715.48 (cristal)

Análisis elemental (%): C 40.91 (40.29), H 3.54 (3.38), N 23.39 (23.49)

mmol reactivos:  $\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{pdc} / \text{Hade} = 0.5 / 2 / 2$

$V_t = 160\text{ml H}_2\text{O}$

Rendimiento: 63%

Propiedades:

**TG**

n H<sub>2</sub>O = 3.35 (PM = 721.76)

% H<sub>2</sub>O: 8.334 (8.362), ΔT = 50-210°C.

% Residuo (½ Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>): 11.230 (11.490), ΔT = 480°C.

Gases pirólisis: H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub>O, NO y NO<sub>2</sub>.

**IR (cm<sup>-1</sup>)**

ν<sub>as</sub> (H<sub>2</sub>O) 3529, ν<sub>s</sub> (H<sub>2</sub>O) ~1615

ν<sub>as</sub> (COO) 1588, ν<sub>s</sub> (COO) 1394 y 1383, ν (C-H) 778.

ν<sub>s</sub> (H<sub>2</sub>O) 3168, ν<sub>s</sub> (H<sub>2</sub>O) 3128

**E.E:** ν<sub>max</sub> 17241, 10121 y 7364 (cm<sup>-1</sup>) a 580 nm, 988 nm y 1358 nm.

**Compuesto ( 7 ): (H<sub>2</sub>ade)<sub>2</sub>[Ni<sup>II</sup>(pdc)<sub>2</sub>].3H<sub>2</sub>O**

Fórmula empírica C<sub>24</sub> H<sub>18</sub> Ni N<sub>12</sub> O<sub>8</sub> - 3H<sub>2</sub>O, PM = 715. 22 (CPM), 715.26 (cristal)

Análisis elemental (%): 41.04 (40.30), H 3.51 (3.38), N 23.88 (23.50)

mmol reactivos: Ni<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O / H<sub>2</sub>pdc/ Hade = 0.33 / 2 / 2

V<sub>t</sub> = 100ml H<sub>2</sub>O

Rendimiento: 75%

Propiedades:

**TG**

n H<sub>2</sub>O = 2.7 (PM = 709.11)

% H<sub>2</sub>O: 6.850 (6.853), ΔT = 90-200°C.

% Residuo (½ Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>): 12.046 (11.640), ΔT = 520°C.

Gases pirólisis: H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub>O, NO, NO<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub>(t).

**IR (cm<sup>-1</sup>)**

ν<sub>as</sub> (H<sub>2</sub>O) 3533, ν<sub>s</sub> (H<sub>2</sub>O) 1628

ν<sub>as</sub> (COO) 1588, ν<sub>s</sub> (COO) 1395 y 1383, ν (C-H) 778.

ν<sub>as</sub> (H<sub>2</sub>O) ~ 3400, ν<sub>s</sub> (H<sub>2</sub>O) 3164, ν<sub>s</sub> (H<sub>2</sub>O) 3128, ν<sub>s</sub> (H<sub>2</sub>O) 1612

**E.E:** ν<sub>max</sub> 16155 y 9506 (cm<sup>-1</sup>) a 619 nm y 1052 nm.

**Compuesto ( 8 ): (H<sub>2</sub>ade)<sub>2</sub>[Cu<sup>II</sup>(pdc)<sub>2</sub>].3H<sub>2</sub>O**

Fórmula empírica: C<sub>24</sub> H<sub>18</sub> Cu N<sub>12</sub> O<sub>8</sub> - 3H<sub>2</sub>O, PM = 720. 07 (CPM), 720.09

(cristal)

Análisis elemental (%): 40.14 (40.03), H 3.56 (3.36), N 23.53 (23.34)

mmol reactivos:  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 / \text{H}_2\text{pdc} / \text{Hade} = 0.5 / 2 / 2$

$V_t = 100\text{ml H}_2\text{O}$

Rendimiento: 71%

Propiedades:

### **TG**

$n \text{H}_2\text{O} = 2.71$  (PM = 714.843)

%  $\text{H}_2\text{O}$ : 6.844 (6.830),  $\Delta T = 50\text{-}205^\circ\text{C}$ .

% Residuo (CuO): 12.046 (11.128),  $\Delta T = 520^\circ\text{C}$ .

Gases pirólisis:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , CO,  $\text{N}_2\text{O}$ , NO y  $\text{NO}_2$ .

### **IR ( $\text{cm}^{-1}$ )**

$\nu_{\text{as}}(\text{H}_2\text{O})$  3500,  $\nu_{\text{s}}(\text{H}_2\text{O})$  1620

$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$  1588,  $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$  1382 y 1383,  $\nu(\text{C-H})$  770.

$\nu_{\text{as}}(\text{Hade})$  3386,  $\nu_{\text{s}}(\text{Hade})$  3160-3126

**E.E:**  $\nu_{\text{max}} = 12500$  y  $7000$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) a 800 nm y 1428 nm.

Hábito Oh (achatado)

**RSE:**  $g_{//} = 2.027 < g_{\perp} = 2.25$ .

Axial invertido.

### **Compuesto ( 9 ): $(\text{H}_2\text{ade})_2[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{pdc})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$**

Fórmula empírica:  $\text{C}_{24} \text{H}_{18} \text{Zn} \text{N}_{12} \text{O}_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , PM = 721. 91(CPM), 721.92

(cristal)

Análisis elemental (%): 40.71 (39.93), H 3.62 (3.51), N 23.48 (23.28)

mmol reactivos:  $\text{Zn}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 / \text{H}_2\text{pdc} / \text{Hade} = 0.5 / 2 / 2$

$V_t = 100\text{ml H}_2\text{O}$

Rendimiento: 67%

Propiedades:

### **TG**

$n \text{H}_2\text{O} = 2.77$  (PM = 717.770)

%  $\text{H}_2\text{O}$ : 6.946 (6.950),  $\Delta T = 50\text{-}195^\circ\text{C}$ .

% Residuo (ZnO): 13.221 (11.340),  $\Delta T = 600^\circ\text{C}$ .

Gases pirólisis:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , CO,  $\text{N}_2\text{O}$ , NO,  $\text{NO}_2$  y  $\text{NH}_3$ .

### **IR ( $\text{cm}^{-1}$ )**

$\nu_{\text{as}}(\text{H}_2\text{O})$  3507,  $\nu_{\text{s}}(\text{H}_2\text{O})$  1620  
 $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$  1588,  $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$  1380 y 1383,  $\nu(\text{C-H})$  778.  
 $\nu_{\text{as}}(\text{H}_2\text{O})$  3407,  $\nu_{\text{s}}(\text{H}_2\text{O})$  3187,  $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$  3126

**Compuesto (10):**  $(\text{H}_2\text{dap})_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{pdc})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Fórmula empírica:  $\text{C}_{24} \text{H}_{20} \text{Co} \text{N}_{14} \text{O}_8 - 6\text{H}_2\text{O}$ , PM = 799.53 (CPM), 799.57  
(cristal)

Análisis elemental (%): C 36.07 (36.65), H 3.82 (3.07), N 24.40 (24.94)

mmol reactivos:  $\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{pdc} / \text{Hdap} = 0.125 / 0.5 / 0.5$

$V_t = 80\text{ml}$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$  50:50

Rendimiento: 55%

Propiedades:

**TG** datos no disponibles

**IR** ( $\text{cm}^{-1}$ )

$\nu_{\text{as}}(\text{H}_2\text{O})$  3490-3429,  $\nu_{\text{s}}(\text{H}_2\text{O}) + \nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$  3221,  $\nu_{\text{s}}(\text{H}_2\text{O})$  1635

$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$  1595,  $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$  1384,  $\nu(\text{C-H})$  769.

$\nu_{\text{as}}(\text{H}_2\text{O})$  3349,  $\nu_{\text{s}}(\text{H}_2\text{O})$  3126

**E.E:** datos no disponibles

**Compuesto (11):**  $(\text{H}_2\text{dap})_2[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pdc})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Fórmula empírica:  $\text{C}_{24} \text{H}_{20} \text{Cu} \text{N}_{14} \text{O}_8 - 4\text{H}_2\text{O}$ , PM = 768.11 (CPM), 768.14  
(cristal)

Análisis elemental (%): C 37.47 (37.53), H 3.37 (3.67), N 25.74 (25.53)

mmol reactivos:  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 / \text{H}_2\text{pdc} / \text{Hdap} = 0.125 / 0.5 / 0.5$

$V_t = 100\text{ml}$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$  50:50

Rendimiento: 60%

Propiedades:

**TG**

$n \text{H}_2\text{O} = 2.40$  (PM = 739.29)

%  $\text{H}_2\text{O}$ : 5.855 (5.848),  $\Delta T = 50-175^\circ\text{C}$ .

% Residuo (CuO): 10.795 (10.760),  $\Delta T = 550^\circ\text{C}$ .

Gases pirólisis:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , NO y  $\text{NO}_2$  y  $\text{NH}_3(\text{t})$ .

**IR** ( $\text{cm}^{-1}$ )

$\nu_{\text{as}}(\text{H}_2\text{O})$  3419,  $\nu_{\text{s}}(\text{H}_2\text{O})$  3206,  $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$  1635

pdca<sub>as</sub> (COO) 1590, a<sub>s</sub> (COO)1383, a(C-H) 768.

H<sub>2</sub>dap<sub>as</sub> 3360-3115

**E.E:** a<sub>max.</sub> = 12440 y 7365 (cm<sup>-1</sup>) a 804 nm y 1358 nm.

**RSE:** g<sub>//</sub> = 2.02 < 2.03 << g<sub>⊥</sub> = 2.23

Axial invertido.

**Compuesto (12):** (H<sub>2</sub>cyt)[Cu<sup>II</sup>(Hpdc)(pdca)]·4H<sub>2</sub>O

Fórmula empírica: C<sub>18</sub> H<sub>13</sub> Cu N<sub>5</sub> O<sub>9</sub> · 4H<sub>2</sub>O, PM = 578.93 (CPM), 578.94 (cristal)

Análisis elemental (%): C 37.82 (37.34), H 3.75 (3.66), N 12.28 (12.10)

mmol reactivos: Cu<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>pdca / Hcyt = 0.5 / 2 / 1

V<sub>t</sub> = 100ml H<sub>2</sub>O

Rendimiento: 72%

Propiedades:

**TG**

n H<sub>2</sub>O = 3.60 (PM = 571.725)

% H<sub>2</sub>O: 11.314 (11.344), ΔT = 70-135°C.

% Residuo (CuO): 13.295 (13.913), ΔT = 460°C.

Gases pirólisis: H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, NO y NO<sub>2</sub>.

**IR** (cm<sup>-1</sup>)

a<sub>as</sub> (H<sub>2</sub>O) 3453, a<sub>s</sub> (H<sub>2</sub>O) + a<sub>s</sub> ~ 3250, a<sub>as</sub> ~ 1624

pdca<sub>as</sub> (COO) 1593, a<sub>s</sub> (COO) 1385 y 1370, a<sub>as</sub> (CH<sub>2</sub>)2924, a<sub>s</sub> (CH<sub>2</sub>)2855

a(C-H) 668.

Hpdc<sub>as</sub> (O-H) 3421, a<sub>as</sub> (C=O) 1722.

H<sub>2</sub>cyt<sub>as</sub> 3360-3115, a<sub>as</sub> (C=O<sub>coord.</sub>) 1696,

a (NH<sub>2</sub>) ~1639, a (N-H) ~ 1500.

**E.E:** a<sub>max</sub> = 13260 y 9570 (cm<sup>-1</sup>) a 1045 nm y 9570 nm.

**RSE:** g<sub>⊥</sub> = 2.21 > g<sub>//</sub> = 2.05 > 2.03

Axial invertido.

**Compuesto (13):** (H<sub>2</sub>cyt)<sub>2</sub>[Cu<sup>II</sup>(pdca)<sub>2</sub>]·5H<sub>2</sub>O

Fórmula empírica: C<sub>22</sub> H<sub>18</sub> Cu N<sub>8</sub> O<sub>10</sub> · 5H<sub>2</sub>O, PM = 708.05 (CPM), 708.06 (cristal)

Análisis elemental (%): C 37.97 (37.32), H 4.48 (3.99), N 16.21 (15.83)

mmol reactivos:  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 / \text{H}_2\text{pdc} / \text{Hcyt} = 0.5 / 2 / 2$

$V_t = 100\text{ml H}_2\text{O}$

Rendimiento: 76%

Propiedades:

### **TG**

n  $\text{H}_2\text{O} = 4.72$  (PM = 703.00)

%  $\text{H}_2\text{O}$ : 11.314 (12.090%),  $\Delta T = 280\text{-}375^\circ\text{C}$ .

% Residuo (CuO): 14.265% (15.049%),  $\Delta T = 550^\circ\text{C}$ .

Gases pirólisis:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , NO y  $\text{NO}_2$  y  $\text{NH}_3(\text{t})$ .

### **IR** ( $\text{cm}^{-1}$ )

$\nu_{\text{as}}(\text{H}_2\text{O})$  3450,  $\nu_{\text{sim}} \sim 1617$

$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$  1615,  $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$  1385 y 1370,  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$  2924,  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$  2855

$\nu(\text{C}=\text{O})$  1698,  $\nu(\text{C-H})$  778 y 766.

$\nu_{\text{as}}(\text{H}_2\text{cyt})$  3303,  $\nu_{\text{s}}(\text{H}_2\text{cyt})$  3102,  $\nu_{\text{as}}(\text{H}_2\text{pdc})$  2708.

**E.E:**  $\lambda_{\text{max}} = 12255$  y  $7918$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) a  $816$  nm y  $1263$  nm.

**RSE:** datos no disponibles

### **Compuesto (14):** $(\text{H}_2\text{icyt})_2[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pdc})_2]$

Fórmula empírica:  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{Cu N}_8\text{O}_{10}$ , PM = 617.97 (CPM), 617.98 (cristal)

Análisis elemental (%): C 42.78 (42.76), H 3.01 (2.94), N 17.81 (18.13)

mmol reactivos:  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 / \text{H}_2\text{pdc} / \text{Hicyt} = 0.5 / 2 / 2$

$V_t = 100\text{ml H}_2\text{O}$

Rendimiento: 58%

Propiedades:

### **TG**

n  $\text{H}_2\text{O} = \text{anhidro}$  (PM = 617.97)

% Residuo (CuO): 12.127 (12.872),  $\Delta T = 550^\circ\text{C}$ .

Gases pirólisis:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , NO y  $\text{NO}_2$ .

### **IR** ( $\text{cm}^{-1}$ )

$\nu_{\text{as}}(\text{H}_2\text{O}) \sim 3400$ ,  $\nu_{\text{sim}} \sim 1620$

$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$  1595,  $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$  1386 y 1369,  $\nu(\text{C-H})$  727.

$\nu_{\text{as}}(\text{H}_2\text{icyt})$  3376,  $\nu_{\text{s}}(\text{H}_2\text{icyt})$  3337,  $\nu_{\text{as}}(\text{H}_2\text{pdc})$  3115,  $\nu_{\text{s}}(\text{H}_2\text{pdc})$  2738,

$\nu(\text{N-H}) \sim 1500$ ,  $\nu(\text{N}^+\text{-H})$  1572.

**E.E:**  $\lambda_{\text{max}} = 12.470$  y  $7.530$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) a  $750$  nm y  $1350$  nm.

**RSE:**  $g_1 = 2.31$ ,  $g_2 = 2.15$ ,  $g_3 = 2.05$ .

Espectro rómbico

**Compuesto (15):**  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pdc})(\text{N7-Hade})(\text{H}_2\text{O})]$

Fórmula empírica:  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{CuN}_6\text{O}_5$ , PM = 381.79 (CPM), 381.80 (cristal)

Análisis elemental (%): C 37.63 (37.75), H 3.62 (3.64), N 21.04 (21.01)

mmol reactivos:  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 / \text{H}_2\text{pdc} / \text{Hade} = 1 / 1 / 3$  (optima)

$V_t = 140\text{ml}$ , MeOH/H<sub>2</sub>O 90:50

Rendimiento: 61%

Propiedades:

**TG**

$n_{\text{H}_2\text{O}} = 1$  (PM = 381.80)

% H<sub>2</sub>O: 4.986 (4.719),  $\Delta T = 190\text{-}290\text{ }^\circ\text{C}$ .

% Residuo (CuO): 20.370 (20.834),  $\Delta T = 450\text{ }^\circ\text{C}$ .

Gases pirólisis: H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CO(t), N<sub>2</sub>O, NO y NO<sub>2</sub>.

**IR** ( $\text{cm}^{-1}$ )

$\nu_{\text{as}}(\text{H}_2\text{O})$  3487,  $\nu_{\text{as}} \sim 1630$

$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$  1594,  $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$  1383,  $\nu_{\text{as}}\text{CH}_2$  2926,  $\nu(\text{C-H})$  770, 741 y 722.

Hade  $\nu_{\text{as}} \sim 3350$ ,  $\nu_{\text{s}} \sim 3208$ ,  $\nu_{\text{as}} \sim 3145$ ,  $\nu_{\text{s}} \sim 1613$

**E.E:**  $\lambda_{\text{max}} = 12935$  y  $10250$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) a 773 nm y 975 nm.

**RSE:**  $g_{//} = 2.24 > g_{\perp} = 2.04$

Axial

**Compuesto (16):**  $[(\text{H}_2\text{O})(\text{pdc})\text{Cu}^{\text{II}}(\text{N3,N7-Hade})\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pdc})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Fórmula empírica:  $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{Cu}_2\text{N}_7\text{O}_{10} - 3\text{H}_2\text{O}$ , PM = 682.50 (CPM), 682.51 (cristal)

Análisis elemental (%): C 32.41 (33.44), H 3.07 (3.10), N 13.52 (14.36)

mmol reactivos:  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 / \text{H}_2\text{pdc} / \text{Hade} = 0.5 / 1 / 1$

$V_t = 140\text{ml}$ , MeOH/H<sub>2</sub>O 1:1

Rendimiento: 62%

Comentarios: Obtención tras recristalización en MeOH/H<sub>2</sub>O.

Propiedades:

**TG**

$n_{\text{H}_2\text{O}} = 3.15$  (PM = 682.51)

% H<sub>2</sub>O: 8.706 (8.742), ΔT = 40-130°C.

% Residuo (CuO): 25.548 (24.507), ΔT = 450°C.

Gases pirólisis: H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub>O, NO y NO<sub>2</sub>.

**IR** (cm<sup>-1</sup>)

ν<sub>as</sub> (H<sub>2</sub>O) 3436, ν<sub>s</sub> (H<sub>2</sub>O) 3200, ν<sub>as</sub> ~1642

ν<sub>as</sub> (COO) ~1600, ν<sub>s</sub> (COO) 1383 y 1371, ν (C-H) 776 y 740.

ν<sub>as</sub> (NH<sub>2</sub>) 3330, ν<sub>s</sub> 3145, ν<sub>as</sub> 1611

**E.E:** λ<sub>max</sub> = 13.947 (cm<sup>-1</sup>) a 717 nm.

**RSE:** g<sub>//</sub> = 2.24 > g<sub>⊥</sub> = 2.03

Axial

**Compuesto (17-A):** [Co<sup>II</sup>(pdc)(N7-Hade)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]

Fórmula empírica: C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>CoN<sub>6</sub>O<sub>6</sub>, PM = 395.19 (CPM), 395.21 (cristal)

Análisis elemental (%): C 36.22 (36.47), H 3.19 (3.06), N 21.07 (21.26)

mmol reactivos: Co<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O / H<sub>2</sub>pdc / Hade = 1 / 1 / 3 ó 1 / 1 / 2

V<sub>t</sub> = 125ml, MeOH/H<sub>2</sub>O 75:50

Rendimiento: 67%

Comentarios: Cristalización de periodo estival (30-40 °C).

Propiedades:

**TG**

n H<sub>2</sub>O = 2 (PM = 395.21)

% H<sub>2</sub>O: 9.681% (9.118%), ΔT = 140-265°C.

% Residuo (½ Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>): 20.989% (21.417%), ΔT = 500°C.

Gases pirólisis: H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CO(t), CH<sub>3</sub>OH, N<sub>2</sub>O, NO y NO<sub>2</sub>.

**IR** (cm<sup>-1</sup>)

ν<sub>as</sub> (H<sub>2</sub>O) 3417, ν<sub>s</sub> (H<sub>2</sub>O) ~ 3250, ν<sub>as</sub> 1636

ν<sub>as</sub> (COO) 1596, ν<sub>s</sub> (COO) 1384, ν (C-H) 764, 736 y 723.

ν<sub>as</sub> 3357, ν<sub>s</sub> 3203, ν<sub>as</sub> 3135, ν<sub>as</sub> ~1604, ν<sub>s</sub> 1516

**E.E:** λ<sub>max</sub> = 18248, 9718 y 7513 (cm<sup>-1</sup>) a 548 nm, 1029 nm y 1331 nm.

**Compuesto (18-A):** [Zn<sup>II</sup>(pdc)(N7-Hade)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]

Fórmula empírica: C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>ZnN<sub>6</sub>O<sub>6</sub>, PM = 401.65 (CPM), 401.67 (cristal)

Análisis elemental (%): C 35.88 (34.05), H 3.01 (3.87), N 20.92 (19.38)

mmol reactivos: Zn<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>pdc / Hade = 1 / 1 / 3 ó 1 / 1 / 2

$V_t = 125\text{ml}$ , MeOH/H<sub>2</sub>O 75:50

Rendimiento: 45%

Comentarios: Cristalización de periodo estival (30-40 °C) o en estufa (35 °C).

Propiedades:

**TG**

n H<sub>2</sub>O = anhidro (PM = 401.67)

% Residuo (ZnO·0.85(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>): 30.466 (30.171),  $\Delta T = 570^\circ\text{C}$ .

Gases pirólisis: H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CO(t), N<sub>2</sub>O, NO y NO<sub>2</sub>.

**IR** ( $\text{cm}^{-1}$ )

$\nu_{\text{as}}(\text{H}_2\text{O})$  3432,  $\nu_{\text{s}}(\text{H}_2\text{O}) \sim 3250$ ,  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  1637

$\nu_{\text{C}=\text{O}}$  pdc  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}) \sim 1500$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$  1383,  $\nu_{\text{C-H}}$  771 y 741.

Hade:  $\nu_{\text{as}} \nu_{\text{C}=\text{O}}$  3358  $\nu_{\text{s}} \nu_{\text{C}=\text{O}}$  3176  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  3155  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  1612  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  1513

**Compuesto (17-B):** [Co<sup>II</sup>(pdc)(N7-Hade)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] $\cdot$ H<sub>2</sub>O

Fórmula empírica: C<sub>12</sub> H<sub>12</sub> Co N<sub>6</sub> O<sub>6</sub> - H<sub>2</sub>O, PM = 413.21 (CPM), 413.22 (cristal)

Análisis elemental (%): C 35.01 (34.88), H 3.42 (3.42), N 20.34 (20.56)

mmol reactivos: Co<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O / H<sub>2</sub>pdc / Hade = 1 / 1 / 2

$V_t = 100\text{ml}$ , MeOH/H<sub>2</sub>O 50:50

Rendimiento: 47%

Comentarios: Cristalización en estufa (35 °C).

Propiedades:

**TG** datos no disponibles

**IR** ( $\text{cm}^{-1}$ )

$\nu_{\text{as}}(\text{H}_2\text{O})$  3435,  $\nu_{\text{s}}(\text{H}_2\text{O}) \sim 3200$

pdc  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}) \sim 1603$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$  1394 -1384,  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$  2950,

$\nu_{\text{C-H}}$  761, 740.

Hade:  $\nu_{\text{as}} \nu_{\text{C}=\text{O}}$  3360  $\nu_{\text{s}} \nu_{\text{C}=\text{O}}$  3260  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  3200

**E.E** datos no disponibles

**Compuesto (17-C):** [Co<sup>II</sup>(pdc)(N7-Hade)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] $\cdot$ 3H<sub>2</sub>O

Fórmula empírica: C<sub>12</sub> H<sub>12</sub> Co N<sub>6</sub> O<sub>6</sub> - 3H<sub>2</sub>O, PM = 449.24 (CPM), 449.25 (cristal)

Análisis elemental (%): C 32.13 (32.08), H 4.16 (4.04), N 18.58 (18.71)

mmol reactivos:  $\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{pdc} / \text{Hade} = 0.5 / 1 / 1$

$V_t = 120\text{ml H}_2\text{O}$

Rendimiento: 55%

Comentarios: Cristalización en otoño (~ 20°C).

Propiedades:

### **TG**

$n \text{H}_2\text{O} = 3$  (PM = 449.25)

%  $\text{H}_2\text{O}$ : 12.189 (12.030),  $\Delta T = 145\text{-}220$  °C.

% Residuo (CoO): 16.83 (16.68),  $\Delta T = 610$ °C.

Gases pirólisis:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO(t)}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO(t)}$  y  $\text{NO}_2$ .

### **IR ( $\text{cm}^{-1}$ )**

$\nu_{\text{as}}(\text{H}_2\text{O})$  3433,  $\nu_{\text{s}}(\text{H}_2\text{O})$  +  $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$  3222,  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$  1636

$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$  1597,  $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$  1384,  $\nu(\text{C-H})$  768, 730.

Hade:  $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$  3360,  $\nu(\text{NH}_2)$  1617

### **Compuesto (18-C): $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{pdc})(\text{N7-Hade})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$**

Fórmula empírica:  $\text{C}_{12} \text{H}_{12} \text{Zn} \text{N}_6 \text{O}_6 - 3\text{H}_2\text{O}$ , PM = 455.69 (CPM),  
455.69(cristal)

Análisis elemental (%): C 31.63 (31.59), H 3.98 (4.37), N 18.44 (18.56)

mmol reactivos:  $\text{Zn}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 / \text{H}_2\text{pdc} / \text{Hade} = 1 / 1 / 3$  o  $1 / 1 / 2$

$V_t = 100\text{ml}$ , MeOH/ $\text{H}_2\text{O}$  75:50

Rendimiento: 61%

Comentarios: Síntesis en otoño (~ 20°C).

Propiedades:

### **TG**

$n \text{H}_2\text{O} = 5$  (PM = 455.69)

%  $\text{H}_2\text{O}$ : 17.862 (19.767),  $\Delta T = 40\text{-}160$  °C.

% Residuo (ZnO): 19.335 (17.861),  $\Delta T = 565$  °C.

Gases pirólisis:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO(t)}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$ .

### **IR ( $\text{cm}^{-1}$ )**

$\nu_{\text{as}}(\text{H}_2\text{O})$  ~3410,  $\nu_{\text{s}}(\text{H}_2\text{O})$  ~ 3250,  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$  1636

$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$  1595,  $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$  1384,  $\nu(\text{C-H})$  730.

Hade:  $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$  3368,  $\nu(\text{NH}_2)$  1614

**E.E:**  $\lambda_{\text{max}} = 18116, 9852$  y  $6739$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) a 552 nm, 1015 nm y 1484 nm.

**Compuesto (19):**  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{pdc})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Fórmula empírica:  $\text{C}_{19} \text{H}_{13} \text{Co} \text{N}_3 \text{O}_5 - 2\text{H}_2\text{O}$ , PM = 458.29 (CPM), 458.29  
(cristal)

Análisis elemental (%): C 50.42 (49.79), H 3.82 (3.79), N 9.32 (9.17)

mmol reactivos:  $\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{pdc} / \text{phen} = 0.5 / 1 / 1$

$V_t = 100\text{ml H}_2\text{O}$

Rendimiento: 69%

Propiedades:

**TG**

$n \text{H}_2\text{O} = 3$  (PM = 458.29)

%  $\text{H}_2\text{O}$ : 11.400 (11.798),  $\Delta T = 70\text{-}180^\circ\text{C}$ .

% Residuo ( $\frac{1}{2} \text{Co}_2\text{O}_3$ ): 17.650 (18.100),  $\Delta T = 450^\circ\text{C}$ .

Gases pirólisis:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}(\text{t})$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ .

**IR** ( $\text{cm}^{-1}$ )

$\nu_{\text{as}}(\text{H}_2\text{O})$  3496, 3439,  $\nu_{\text{s}}(\text{H}_2\text{O}) \sim 3250$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}) \sim 1617$

$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$  1586,  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$  1383,  $\nu(\text{C-H})$  733 y 727.

phen:  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$  2924,  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$  2855.

**E.E:**  $\nu_{\text{max}}$  2732, 2101, 1211 y 797  $\text{cm}^{-1}$  a 366 nm, 988 nm y 1245 nm.

**Compuesto (20):**  $\text{cis-}[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ni}^{\text{II}}(\text{pdc})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Fórmula empírica:  $\text{C}_{38} \text{H}_{26} \text{Ni}_2 \text{N}_6 \text{O}_{10} - 7\text{H}_2\text{O}$ , PM = 970.14 (CPM), 970.18  
(cristal)

Análisis elemental (%): C 47.36 (47.04), H 4.24 (4.16), N 8.74 (8.66)

mmol reactivos:  $\text{Ni}_3\text{CO}_3(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{pdc} / \text{phen} = 0.33 / 1 / 1$

$V_t = 100\text{ml H}_2\text{O}$

Rendimiento: 60%

Propiedades:

**TG**

$n \text{H}_2\text{O} = 7$  (PM= 970.14)

%  $\text{H}_2\text{O}$ : 10.30 (10.39),  $\Delta T = 40\text{-}200^\circ\text{C}$ .

% Residuo ( $\text{NiO} \cdot \text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ): 28.898 (28.661),  $\Delta T = 450^\circ\text{C}$ .

Gases pirólisis:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}(\text{t})$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ .

**IR** ( $\text{cm}^{-1}$ )

$\nu_{\text{as}}(\text{H}_2\text{O})$  3485, 3439,  $\nu_{\text{s}}(\text{H}_2\text{O}) \sim 3250$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$  1638

$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$  1587,  $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$  1383,  $\nu(\text{C-H})$  732 y 727.

phen:  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$  2927,  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2) \sim 2850$ .

**E.E:**  $\lambda_{\text{max}}$  3236216920y 9372cm<sup>-1</sup>) a 309 nm, 591 nm y 1067 nm.

Hábito Oh

$\Delta_o = 1067$  nm y  $\Delta_o(\text{av}) = 9370$  nm.

**Compuesto (21):** [(H<sub>2</sub>O)(phen)Cu<sup>II</sup>(pdc)Cu<sup>II</sup>(phen)<sub>2</sub>][Cu<sup>II</sup>(pdc)<sub>2</sub>] $\cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Fórmula empírica: C<sub>57</sub> H<sub>33</sub> Cu<sub>3</sub> N<sub>9</sub> O<sub>13</sub>  $\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , PM=1422.72(CPM),1422.70

(cristal)

Análisis elemental (%): C 47.81 (48.12), H 3.90 (3.75), N 8.80 (8.86)

mmol reactivos: Cu<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>pdc / phen = 0.5 / 1 / 1

V<sub>t</sub> = 100ml H<sub>2</sub>O

Rendimiento: 65%

Propiedades:

**TG**

n H<sub>2</sub>O = 10 (PM = 1427.72)

% H<sub>2</sub>O: 6.192 (6.189),  $\Delta T = 30$ -250°C.

% Residuo (CuO): 19.714 (19.770),  $\Delta T = 550$ °C.

Gases pirólisis: CO<sub>2</sub>, NH<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, NO, NO<sub>2</sub>.

**IR (cm<sup>-1</sup>)**

$\nu_{\text{as}}(\text{H}_2\text{O})$  3445, 3439,  $\nu_{\text{s}}(\text{H}_2\text{O})$  3280,  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$  1634

$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$  1589,  $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$  1384,  $\nu(\text{C-H})$  722.

phen:  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$  2929,  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$  2855.

**E.E:**  $\lambda_{\text{max}} = 13643$  y 8000 hombro (cm<sup>-1</sup>) a 733 nm y 1250 nm.

Hábito Oh (achatado)

**RSE:**  $\epsilon_{\text{iso}} \sim 2.18$

Isotrópico

**Compuesto (22):** [Ni<sup>II</sup>(pdc)(DMphen)(H<sub>2</sub>O)] $\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Fórmula empírica: C<sub>21</sub> H<sub>17</sub> Ni N<sub>3</sub> O<sub>5</sub>  $\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , PM = 522.13 (CPM), 522.15

(cristal)

Análisis elemental (%): C 48.27 (48.31), H 4.69 (4.83), N 8.15 (8.05)

mmol reactivos: Ni<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub> $\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  / H<sub>2</sub>pdc / DMphen = 0.33 / 1 / 1

$V_t = 80\text{ml}$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$  50:30

Rendimiento: 65%

Propiedades:

**TG**

$n_{\text{H}_2\text{O}} = 1.1$  (PM = 469.89)

%  $\text{H}_2\text{O}$ : 8.127 (8.051),  $\Delta T = 5\text{-}235$  °C.

% Residuo (NiO): 16.222% (15.895%),  $\Delta T = 450$ °C.

Gases pirólisis:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , CO,  $\text{CH}_4(\text{t})$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}(\text{t})$ ,  $\text{NO}_2(\text{t})$ .

**IR** ( $\text{cm}^{-1}$ )

$\nu_{\text{as}}(\text{H}_2\text{O}) \sim 3450$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{H}_2\text{O})$  3280,  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$  1630

$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$  1580,  $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$  1373,  $\nu(\text{C-H})$  730.

DMphen:  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$  2924,  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$  2855.

**E.E.**:  $\lambda_{\text{max}} = 32622$ , 17065 y 9141 ( $\text{cm}^{-1}$ ) a 309 nm, 586 nm y 1094 nm.

$\Delta_{\text{o}} = 9.140 \text{cm}^{-1}$ .

**Compuesto (23):**  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pdc})(\text{DMphen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Fórmula empírica:  $\text{C}_{21} \text{H}_{17} \text{Cu} \text{N}_3 \text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , PM = 526.98 (CPM), 526.99 (cristal)

Análisis elemental (%): C 47.92 (47.86), H 4.84 (4.78), N 7.98 (7.97)

mmol reactivos:  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 / \text{H}_2\text{pdc} / \text{DMphen} = 0.5 / 1 / 1$

$V_t = 80\text{ml}$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$  50:30

Rendimiento: 58%

Propiedades:

**TG**

$n_{\text{H}_2\text{O}} = 1.1$  (PM = 474.74)

%  $\text{H}_2\text{O}$ : 8.013 (7.969),  $\Delta T = 40\text{-}160$  °C.

% Residuo ( $\text{CuO} \cdot (\text{NO}_3)_2$ ): 18.729 (16.755),  $\Delta T = 460$ °C.

Gases pirólisis:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , CO,  $\text{N}_2\text{O}$ .

**IR** ( $\text{cm}^{-1}$ )

$\nu_{\text{as}}(\text{H}_2\text{O}) \sim 3420$ ,  $\nu_{\text{s}}(\text{H}_2\text{O})$  3286,  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$  1620

$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$  1583,  $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$  1362,  $\nu(\text{C-H})$  727.

DMphen:  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$  2923,  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$  2855.

**E.E.**:  $\lambda_{\text{max}} = 14.085$  y 8432 ( $\text{cm}^{-1}$ ) a 710 nm y 8.430 nm.

$\Delta_{\text{o}} = 9.140 \text{cm}^{-1}$

**RSE:**  $g_1 = 2.27$  ,  $g_2 = 2.13$  ,  $g_3 = 2.05$ .

Axial.

**Compuesto (24):**  $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{pdc})(\text{DMphen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Fórmula empírica:  $\text{C}_{21} \text{H}_{17} \text{Zn} \text{N}_3 \text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , PM = 528.83 (CPM), 528.83 (cristal)

Análisis elemental (%): C 47.81 (47.69), H 4.61 (4.76), N 7.91 (7.94)

mmol reactivos:  $\text{Zn}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 / \text{H}_2\text{pdc} / \text{DMphen} = 0.5 / 1 / 1$

$V_t = 60\text{ml}$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$  30:30

Rendimiento: 52%

Propiedades:

**TG**

$n \text{H}_2\text{O} = 0.4$  (PM = 463.97)

(%)  $\text{H}_2\text{O}$ : 5.396 (5.436),  $\Delta T = 40\text{-}100^\circ\text{C}$ .

(%) Residuo ( $\text{ZnO} \cdot (\text{NO}_3)_2$ ): 22.788 (17.542),  $\Delta T = 550^\circ\text{C}$ .

Gases pirólisis:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  (t).

**IR** ( $\text{cm}^{-1}$ )

$\nu_{\text{as}}(\text{H}_2\text{O})$  3450,  $\nu_{\text{s}}(\text{H}_2\text{O})$  2350,  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$  1619

$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$  1582,  $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$  1382 -1372,  $\nu(\text{C-H})$  770 - 731.

DMphen:  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$  2926,  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$  2849 y serie de bandas entre 2000-1800.

**Compuesto (25):**  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{pdc})(\text{DPhphen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Fórmula empírica:  $\text{C}_{31} \text{H}_{21} \text{Co} \text{N}_3 \text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , PM= 592.46 (CPM), 592.45 (cristal)

Análisis elemental (%): C 62.72 (62.84), H 4.15 (3.91), N 7.15 (7.09)

mmol reactivos:  $\text{Co}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{pdc} / \text{DPhphen} = 0.5 / 1 / 1$

$V_t = 160\text{ml}$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$  1/1

Rendimiento: 78%

Propiedades:

**TG**

$n \text{H}_2\text{O} = 2$  (PM = 528.83)

(%)  $\text{H}_2\text{O}$ : 6.000 (6.081),  $\Delta T = 100\text{-}245^\circ\text{C}$ .

(%) Residuo ( $\text{Co}_2\text{O}_3$ ): 13.449 (13.998),  $\Delta T = 535^\circ\text{C}$ .

Gases pirólisis:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$ .

**IR** ( $\text{cm}^{-1}$ )

$\nu_{\text{as}}(\text{H}_2\text{O})$  3434,  $\nu_{\text{s}}(\text{H}_2\text{O})$  3268,  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$  1596 y 1575,  $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$  1373 y 1362,  $\nu(\text{C-H})$  770 y 702.  
DPhphen:  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$  2935,  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$  2855.  
**E.E:**  $\lambda_{\text{max}}$  = 28248, 17953 y 9643 ( $\text{cm}^{-1}$ ) a 354 nm, 557 nm y 1037 nm.  
 $A_0 = 8300 \text{ cm}^{-1}$ .

**Compuesto (26):**  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pdc})(\text{DPhphen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Fórmula empírica:  $\text{C}_{31} \text{H}_{21} \text{Cu} \text{N}_3 \text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , PM = 597.08 (CPM), 597.06 (cristal)

Análisis elemental (%): C 63.07 (62.36), H 3.94 (3.88), N 7.14 (7.04)

mmol reactivos:  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 / \text{H}_2\text{pdc} / \text{DPhphen} = 0.5 / 1 / 1$

$V_t = 160 \text{ ml}$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH} 1/1$

Rendimiento: 72%

Propiedades:

**TG**

n  $\text{H}_2\text{O} = 1.95$  (PM = 596.176)

(%)  $\text{H}_2\text{O}$ : 5.855 (5.892),  $\Delta T = 55\text{-}269^\circ\text{C}$ .

(%) Residuo ( $\text{CuO} \cdot \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ): 21.573 (22.401),  $\Delta T = 560^\circ\text{C}$ .

Gases pirólisis:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , CO,  $\text{N}_2\text{O}$ , NO y  $\text{NO}_2$ .

**IR ( $\text{cm}^{-1}$ )**

$\nu_{\text{as}}(\text{H}_2\text{O})$  3426,  $\nu_{\text{s}}(\text{H}_2\text{O})$  3274,  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$  1622

$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$  1581 y 1575,  $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$  1376, 1360,  $\nu(\text{C-H})$  770 y 702.

DPhphen:  $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$  2924,  $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$  2855.

**E.E:**  $\lambda_{\text{max}}$  = 12.195 y 8440 ( $\text{cm}^{-1}$ ) a 820 nm y 1185 nm.

$\Delta_0 = 12.195 \text{ cm}^{-1} 829 \text{ nm}$ .

**RSE:**  $g_{\perp} = 2.27 > g_{\parallel} = 2.05$ .

Axial.

**Compuesto (27):**  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{pdc})(\text{TMphen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Fórmula empírica:  $\text{C}_{23} \text{H}_{21} \text{Ni} \text{N}_3 \text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , PM = 514.15 (CPM), 514.15 (cristal)

Análisis elemental (%): C 53.47 (53.73), H 4.64 (4.90), N 8.18 (8.17)

mmol reactivos:  $\text{Ni}_3\text{CO}_3(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{pdc} / \text{TMphen} = 0.33 / 1 / 1$

$V_t = 100 \text{ ml H}_2\text{O}$

Rendimiento: 67%

Propiedades:

**TG**

n H<sub>2</sub>O = 1.5 (PM = 467.674)

(%) H<sub>2</sub>O: 5.486 (5.470), ΔT = 60-260°C.

(%) Residuo (½ Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>): 16.317 (17.680), ΔT = 450°C.

Gases pirólisis: H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>.

**IR (cm<sup>-1</sup>)**

□□□□<sub>as</sub> (H<sub>2</sub>O) 3433, □<sub>s</sub> (H<sub>2</sub>O) 3262, □□□□ 1623

pd<sup>c</sup>□□<sub>as</sub> (COO)~1590, □<sub>s</sub> (COO) 1383, □(C-H) 774 y 727.

TMphen: □<sub>as</sub> (CH<sub>2</sub>) 2965, □<sub>s</sub> (CH<sub>2</sub>) 2850.

**E.E:** □<sub>max</sub> □37.73616.750 y 9.259cm<sup>-1</sup>) a 265 nm, 597 nm y 1080 nm.

**Compuesto (28):** [Cu<sub>2</sub><sup>II</sup>(pd<sup>c</sup>)<sub>2</sub>(TMphen)<sub>2</sub>].8H<sub>2</sub>O

Fórmula empírica: C<sub>46</sub> H<sub>38</sub> Cu<sub>2</sub> N<sub>6</sub> O<sub>8</sub> - 8H<sub>2</sub>O, PM = 1074.04 (CPM), 1074.03 (cristal)

Análisis elemental (%): C 52.43 (52.32), H 4.97 (4.96), N 8.00 (7.96)

mmol reactivos: Cu<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub>/ H<sub>2</sub>pd<sup>c</sup>/ TMphen = 0.5 / 1 / 1

V<sub>t</sub> = 100ml, EtOH/H<sub>2</sub>O 75:25

Rendimiento: 78%

Comentarios: Análisis elemental se ajusta con nH<sub>2</sub>O = 7.

Propiedades:

**TG**

n H<sub>2</sub>O = 4.58 (PM = 1012.43)

% H<sub>2</sub>O: 8.158 (8.150), ΔT = 20-150°C.

% Residuo (CuO): 15.518 (15.714), ΔT = 450°C.

Gases pirólisis: H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub>O, NO y NO<sub>2</sub>.

**IR (cm<sup>-1</sup>)**

□□□□<sub>as</sub> (H<sub>2</sub>O) 3434, □<sub>s</sub> (H<sub>2</sub>O) ~3250, □□□□ 1620

pd<sup>c</sup>□□<sub>as</sub> (COO) 1590, □<sub>s</sub> (COO) ~1384, □(C-H) 782, 723.

TMphen: □<sub>as</sub> (CH<sub>2</sub>) 2960 □<sub>s</sub> (CH<sub>2</sub>) 2923

**E.E:** □<sub>max</sub> = y 13605 (cm<sup>-1</sup>) a 735 nm y 8780 cm<sup>-1</sup> a 1140 nm.

**RSE:** g<sub>1</sub> = 2086 , g<sub>2</sub> = 2054, g<sub>3</sub> = 2300.

**Compuesto (29):** [Zn<sub>2</sub><sup>II</sup>(pd<sup>c</sup>)<sub>2</sub>(TMphen)<sub>2</sub>].6H<sub>2</sub>O

Fórmula empírica:  $C_{46} H_{38} Zn_2 N_6 O_8 - 6H_2O$ , PM = 1077.73 (CPM), 1077.73  
(cristal)

Análisis elemental (%): C 51.89 (51.26), H 4.78 (5.05), N 7.96 (7.80)

mmol reactivos:  $Zn_2CO_3(OH)_2 / H_2pdc / TMphen = 0.5 / 1 / 1$

$V_t = 100ml$ , EtOH/ $H_2O$  75:25

Rendimiento: 70%

Propiedades:

### TG

$n H_2O = 3.8$  (PM = 1000.07)

%  $H_2O$ : 6.863 (6.832),  $\Delta T = 40-150^\circ C$ .

% Residuo (ZnO): 18.90 (18.98),  $\Delta T = 520^\circ C$ .

Gases pirólisis:  $H_2O$ ,  $CO_2$ , CO,  $N_2O$ ,  $CH_4$ , NO(t) y  $NO_2(t)$ .

IR ( $cm^{-1}$ )

$\nu_{as}(H_2O)$  3433,  $\nu_s(H_2O) \sim 3250$ ,  $\nu_{as}(COO)$  1626

$\nu_s(COO)$  1592,  $\nu(C-H)$  727.

TMphen:  $\nu_{as}(CH_2)$  2953,  $\nu_s(CH_2)$  2924

### Compuesto (30): $[Cu^{II}(pdc)(pdcam)] \cdot 2H_2O$

Fórmula empírica:  $C_{14} H_{10} Cu N_4 O_6 - 2H_2O$ , PM = 429.83 (CPM), 429.83  
(cristal)

Análisis elemental (%): C 39.90 (39.12), H 3.09 (3.28), N 13.43 (13.03)

mmol reactivos:  $Cu_2CO_3(OH)_2 / H_2pdc / pdcam = 0.5 / 1 / 1$

$V_t = 150ml$ , EtOH/ $H_2O$  3:2

Rendimiento: 70%

Propiedades:

### TG

$n H_2O = 0.95$  (PM = 410.91)

%  $H_2O$ : 4.102 (4.165),  $\Delta T = 65-180^\circ C$ .

% Residuo (CuO): 15.292 (19.360),  $\Delta T = 500^\circ C$ .

Gases pirólisis:  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $N_2O$ , NO y  $NO_2$ .

IR ( $cm^{-1}$ )

$\nu_{as}(H_2O)$  3437,  $\nu_{as}(COO)$  +  $\nu_{as}(CH_2)$  1646

$\nu_s(COO)$  1590,  $\nu(C-H)$  765 y 749.

pdcam:  $\nu_{as}(CH_2)$  2928,  $\nu_s(CH_2)$  2860,  $\nu_{as}(CH_2)$  3372,  $\nu_s(CH_2)$  3113,

$\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$  1678.

**E.E:**  $\lambda_{\text{max}} = 12.400$  y  $8.350$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) a  $806$  nm y  $1198$  nm.

**RSE:**  $g_{\perp} = 2.30 > g_{\parallel} = 2.06$ .

Axial.

**Compuesto (31):**  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pdc})(\text{N3-Hicyt})(\text{H}_2\text{O})_2]$

Fórmula empírica:  $\text{C}_{11} \text{H}_{12} \text{Cu} \text{N}_4 \text{O}_7$ , PM = 375.78 (CPM), 375.80 (cristal)

Análisis elemental (%): C 35.53 (35.16), H 3.01 (3.22), N 14.70 (14.91)

mmol reactivos:  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 / \text{H}_2\text{pdc} / \text{Hicyt} = 0.5 / 1 / 1$

$V_t = 80\text{ml H}_2\text{O}$

Rendimiento: 68%

Propiedades:

**TG**

n  $\text{H}_2\text{O} =$  anhidro (PM = 375.78)

% Residuo (CuO): 21.74 (21.17),  $\Delta T = 475^\circ\text{C}$ .

Gases pirólisis:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}(t)$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$ .

**IR** ( $\text{cm}^{-1}$ )

$\nu_{\text{as}}(\text{H}_2\text{O})$  3475 y 3443,  $\nu_{\text{s}}(\text{H}_2\text{O})$  1630

$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$  1602,  $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$  1384,  $\nu(\text{C-H})$  689.

$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$  3380  $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$  3325  $\nu(\text{C-N})$  1682 (NH<sub>2</sub>) ~1602.

**E.E:**  $\lambda_{\text{max}} = 13.851$  y  $12.151$  hombro ( $\text{cm}^{-1}$ ) a  $722$  nm y  $823$  nm.

**RSE:**  $g_{\perp} = 2.27 > g_{\parallel} = 2.04$ .

Axial.

**Compuesto (32):**  $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{pdc})_2(\text{-N6,N7-Hdap})_2] \text{Hdap} \cdot \text{H}_2\text{O}$

Fórmula empírica:  $\text{C}_{34} \text{H}_{30} \text{Cu}_2 \text{N}_{26} \text{O}_8 - \text{H}_2\text{O}$ , PM = 1075.88 (CPM),

1075.94 (cristal)

Análisis elemental (%): C 37.85 (37.63), H 2.65 (2.83), N 32.41 (30.26)

mmol reactivos:  $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 / \text{H}_2\text{pdc} / \text{Hdap} = 1 / 1 / 2$

$V_t = 100\text{ml, MeOH/H}_2\text{O } 50:50$

Rendimiento: 35%

Propiedades:

**TG** datos no disponibles

**IR** ( $\text{cm}^{-1}$ )

$\nu_{\text{as}}(\text{H}_2\text{O})$  3477 y 3450,  $\nu_{\text{s}}(\text{H}_2\text{O})$  3290,  $\nu(\text{H}_2\text{O})$  1627

$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$  1589,  $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$  1401 y 1384,  $\nu(\text{C-H})$  739.

Hdap:  $\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$  ~3290,  $\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$  3189,  $\nu(\text{N-H})$  3122,  $\nu(\text{NH}_2)$  1616

### II.3. Estudios cristalográficos.

Considerando que la cristalización es un proceso de purificación, en la labor de síntesis mucho interés en obtener cristales apropiados para realizar estudios estructurales. Con todo, buena parte de los intentos resultaron infructuosos por una o varias circunstancias:

- a) Cristalizar en forma de agrupaciones de cristales dando policristales que no se ajustaban a la ley de macla.
- b) Originar cristales altamente hidratados, bien formados, incluso de dimensiones adecuadas, pero que fuera de la disolución resultan extremadamente eflorescentes, volviéndose translúcidos o desmoronándose tras sacarlos de la disolución donde cristallazarn, hasta el extremo de no hacer viable el estudio cristalográfico.
- c) La formación de cristales aparentemente únicos, que variable tamaño, estables para abordar su estudio cristalográfico. Sin embargo, algunos de estos compuestos imposibilitaban su estudio por difracción de rayos.

En aquellos caso en los que se obtuvieron cristales apropiados para su estudios por difracción de rayos X de monocristal, este se llevó a cabo en so difractómetros ENRAF NONIUS CAD4 (Universidad de Santiago de Compostela), BRUKER SMART CCD 1000 (Universidad de Vigo) BRUKER SMART APEX (Universidad de Granada) o BRUKER X8 PROTEUN (Laboratorio de Estudios Cristalográficos, Consejo Superior de Investigaciones Científicas).

Los datos se tomaron a 293K y en aquellos casos en lo que fue necesario, a baja temperatura, utilizando radiación  $\text{MoK}\alpha$  ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) o  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$ ). Los datos se corrigieron para los efectos de Lorentz y de polarización y, también, de absorción por métodos semiempíricos (barrido  $\omega$ - $\theta$ - $\phi$ -SABABS [71]). Las estructuras se resolvieron por métodos directos [72], cuadrados por parámetros de

desplazamientos anisotrópicos para los átomos diferentes de hidrógeno [73]. Los átomos de hidrógeno se localizaron en mapas apropiados, incluyéndolos en las últimas fases de refinamiento estructural. Los factores atómicos de dispersión se tomaron de las Tablas Internacionales de Cristalografía de Rayos X [74]. Los cálculos geométricos se han realizados con el programa PLATON [70]. Las representaciones gráficas fueron generadas usando los programas SHELXTL [75] y PLATON [70]. En aquellos casos donde los datos obtenidos no son de buena calidad y las moléculas de disolvente están muy desordenadas, se ha empleado la aplicación SQUEEZE del programa PLATON [70], eliminando la contribución del disolvente del archivo que contiene los datos de las reflexiones medidas, mejorándose así el refinamiento estructural.

Teniendo en cuenta la naturaleza de los ligando empleados en la síntesis de los compuesto estudiados y su contribución, mediante interacciones intermoleculares no covalentes, en la construcción de los cristales obtenidos, se procedió al análisis de las referidas interacciones intermoleculares empleando el programa PLATON [70].

## **II.4. Otras técnicas experimentales.**

### **Análisis Elemental.**

El contenido de C, H y N se determinó con un analizador Fisons-Carlo Erba EA1108, en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada.

### **Análisis termogravimétrico e identificación de los gases de descomposición y pirólisis.**

El estudio de la pirólisis del compuesto investigado se realizó (25-750 °C, 10 °C/min) en corriente de aire (flujo de 100 mL/min) usando una Termobalanza Shimadzu TGA-DTG-50H, con una interfase TGA Nicolet que permite, también, el registro de espectros FT-IR de muestras de los gases producidos durante sucesivos intervalos de tiempo, en un espectrofotómetro FT-IR Nicolet Magma 550. Este análisis se llevó a cabo en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada.

### **Espectros de infrarrojo.**

Se preparó una muestra sólida del compuesto investigado por la técnica del comprimido (KBr, Urvasol<sup>R</sup>, Merck) y se registró su espectro infrarrojo en un espectrofotómetro Nicolet FT-IR 20 SXB del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada.

### **Espectros electrónicos (reflectancia difusa).**

El espectro electrónico de una muestra policristalina del compuesto investigado fue registrado por la técnica de reflectancia difusa, en el rango 175-3300 nm, sin dilución de la muestra, usando un espectrofotómetro Cary 5E (UV-VIS-NIR) del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada.

### **Espectros de resonancia de espín electrónico (RSE).**

El espectro de resonancia de spin electrónico (RSE) de una muestra policristalina (polvo) se investigó, operando en banda X (9300 MHz), a temperatura ambiente y sin dilución magnética, en un espectrofotómetro Bruker ESP 300E del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Granada.

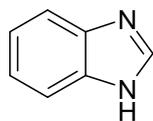
Se completo el estudio de RSE de algunos compuestos en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad del País Vasco. Para ello se empleo un espectrofotómetro BRUKER ESP300 que opera en las bandas X y Q y equipado con un sistema Oxford de baja temperatura se uso para obtener el espectro RSE del compuesto a diferentes temperaturas. El campo magnético fue calibrado por una prueba de RMN y la frecuencia dentro de las cavidades fue determinada con contador de frecuencia de microonda Hewlett-Packard.

### **III. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN**

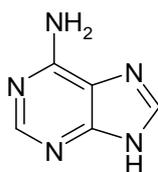
El estado actual de nuestras investigaciones, marcadas en el contexto de la presente Tesis Doctoral, puede estructurarse en varios grupos de compuestos, atendiendo a diversos criterios. A *grosso modo*, los compuestos aportados por este trabajo corresponden a dos amplios grupos, como son los “de esfera externa”, derivados de aniones  $[M^{II}(\text{pdc})_2]^{2-}$ , y “ternarios”, conteniendo el quelato  $M^{II}(\text{pdc})$  más un “ligando auxiliar”. Atendiendo a la denticidad del referido ligando auxiliar, los complejos ternarios investigados pueden sistematizarse en derivados de adenina (Hade, generalmente monodentada) o de 2,6-diamonopurina (Hdap), de fenantrolinas (bidentadas) y de 2,6-piridindicarboxamida (tridentada). Dado por supuesto que toda pretensión de síntesis de un compuesto ternario tipo  $M(\text{AB})$  puede originar, en determinadas condiciones, una sal tipo  $[M(\text{A})_2][M(\text{B})_2]$ , la presentación de resultados relativos a “sistemas ternarios” se hará, de forma comparada, sin la presunción de que, según los casos, los correspondientes estudios cristalográficos hayan revelado que se está ante complejos ternarios o sus correspondientes sales. Estas directrices se han seguido, también, al hacer referencia a los antecedentes. Y por supuesto, los resultados aportados en el presente estudio serán discutidos teniendo en cuenta las aportaciones bibliográficas estrechamente relacionadas con ellos.

### III.1 Complejos de esfera externa, derivados de $[M^{II}(\text{pdc})_2]^{2-}$ .

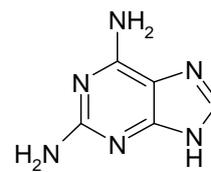
Según se ha referido en la Introducción, el trabajo de Tesis de Licenciatura, aportado en su día por la doctoranda, se centró en la síntesis, estudio cristalográfico y caracterización de propiedades de una sal trihidrato del catión adeninio(1+) ( $\text{H}_2\text{ade}^+$ ) con el anión  $[\text{Cu}^{II}(\text{pdc})_2]^{2-}$ . Uno de los objetivos de esta Tesis, que se apuntó como perspectivas de futuro de las referida Tesis de Licenciatura, consistía en obtener sales de adeninio(1+) análogas a ésta, pero con otros centros metálicos  $M(\text{II})$ , comprendidos entre  $\text{Mn}^{II}$  y  $\text{Zn}^{II}$ , ambos inclusive. Los resultados que, a este respecto, se aportan en el presente trabajo incluyen, también, los propios de la Tesis de Licenciatura, por coherencia estructural y química. Asimismo, y a la vista de las aportaciones de MacDonald y cols. sobre sales análogas de imidazolio(1+) [26] y de 2-metilimidazolio(1+) [27], sugerían la conveniencia de investigar compuestos relacionados con las referidas sales de adeninio(+) conteniendo un catión orgánico similar. Son varios los heterociclos nitrogenados que pudieran contribuir a dar respuesta a este planteamiento. Sin duda, desde un punto de vista sistemático, pareció oportuno abordar, además, la síntesis de sales de bencimidazolio(1+), cuyas analogías y diferencias con el catión adeninio son, al mismo tiempo, bien patentes. Ni que decir tiene, caben otras posibilidades, entre las que pueden considerarse la pertinencia de sintetizar sales similares con el catión 2,6-diaminopurinio(1+) ( $\text{H}_2\text{dap}^+$ ), obviamente más afín al catión adeninio(1+).



Bencimidazol  
(Hbim)



Adenina  
(Hade)



2,6-diaminopurina  
(Hdap)

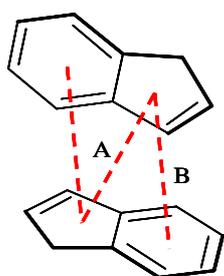
### III.1.1 Sales de bencimidazolio(1+) y $[M^{II}(\text{pdc})_2]^{2-}$ .

Hasta la fecha, se han caracterizado cuatro sales de bencimidazolio(1+) que responden a la fórmula general  $(\text{H}_2\text{bim})_2[M^{II}(\text{pdc})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  con  $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$  o  $\text{Zn}$ . Se trata de compuestos que cristalizan en el sistema ortorrómbico, grupo espacial  $\text{Aba}_2$ , con celdas unidad muy similares entre sí, constituyendo, por tanto, un grupo de compuestos isoestructurales. La tabla RD1 incluye un resumen de datos relativos al estudio estructural de estos compuestos. Son todos hidratos lo suficientemente estables como para haber podido ser investigados, por difracción de rayos X, a temperatura ambiente. No obstante, su estudio termogravimétrico, en corriente de aire seco, manifiesta una pérdida parcial de contenido en agua, de tal modo que, cuando se estabilizan los pesos de sus muestras e inician las correspondientes experiencias, las “muestras iniciales” tienen, aproximadamente, una composición de tipo  $(\text{H}_2\text{bim})_2[M^{II}(\text{pdc})_2]\sim 2.5\text{H}_2\text{O}$ . Estas sales pierden el “agua restante”, en una primera etapa, seguida de otras dos o más, donde se pirolizan los componentes orgánicos (pdc y  $\text{H}_2\text{bim}^+$ ), con producción de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$ , para dejar el correspondiente óxido como residuo metálico ( $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{ZnO}$ , según proceda).

A título de ejemplo, la figura RD1 representa la estructura de la sal  $(\text{H}_2\text{bim})_2[\text{Ni}^{II}(\text{pdc})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , donde puede apreciarse que los dos ligandos pdc del anión bisquelato, los dos cationes  $\text{H}_2\text{bim}^+$  y las dos moléculas de agua O1W y O1WA están relacionadas por la transformación de simetría  $\#1 = A = -x+1, -y+1, z$ , que también relaciona sendos hidrógenos en la molécula O2W, en una posición especial. Por consiguiente, lo representado en la figura RD1 se corresponde con dos unidades asimétricas en el cristal, relacionadas por la referida operación de simetría.

Tabla RD1. Datos del estudio estructural las sales de bencimidazólio(1+), de fórmula general  $(H_2bim)_2[M^{II}(pdc)_2] \cdot 3H_2O$  (M = Co, Ni, Cu o Zn).

	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>
T(K)	298(2)	293(2)	298(2)	298(2)
R <sub>1</sub>	0.028	0.030	0.031	0.033
M-N1 Å	2.016(1)	1.962(1)	1.932(1)	2.009(1)
M-O4 Å	2.132(1)	2.105(2)	2.154(1)	2.153(2)
M-O11 Å	2.190(1)	2.162(2)	2.232(2)	2.234(2)
O4-M-O11 °	152.67(5)	155.84(5)	155.95(5)	152.77(6)
N-M-N °	178.87(9)	178.73(12)	179.08(11)	179.60(12)
	<b><i>Co</i></b>	<b><i>Ni</i></b>	<b><i>Cu</i></b>	<b><i>Zn</i></b>
	5/5	5/5 5/6	5/5 5/6	5/5 5/6
d <sub>c-c</sub> (Å)	3.53 3.68	3.53 3.68	3.52 3.67	3.52 3.68
d <sub>π-π</sub> (Å)	3.43 3.43	3.43 3.43	3.43 3.43	3.43 3.43
α °	1.76 1.52	0.91 0.88	1.23 0.98	1.71 1.42
β ° - γ °	13.19 21.15/21.07	13.26 21.20/20.79	13.27 21.22/21.21	13.10 21.16/21.26
pdc/pdc	2-x,-y,-z	-x+1,-y+1,z	1-x,1-y,-z	-x,1-y,z



	<b>A</b>	<b>B</b>
d <sub>c-c</sub>	3.53 ± 0.03	3.68 ± 0.03
d <sub>π-π</sub>	3.43 ± 0.01	3.44 ± 0.01
α	0.9-1.8°	0.8-1.6°
β/γ	13 ± 1°	21 ± 1°

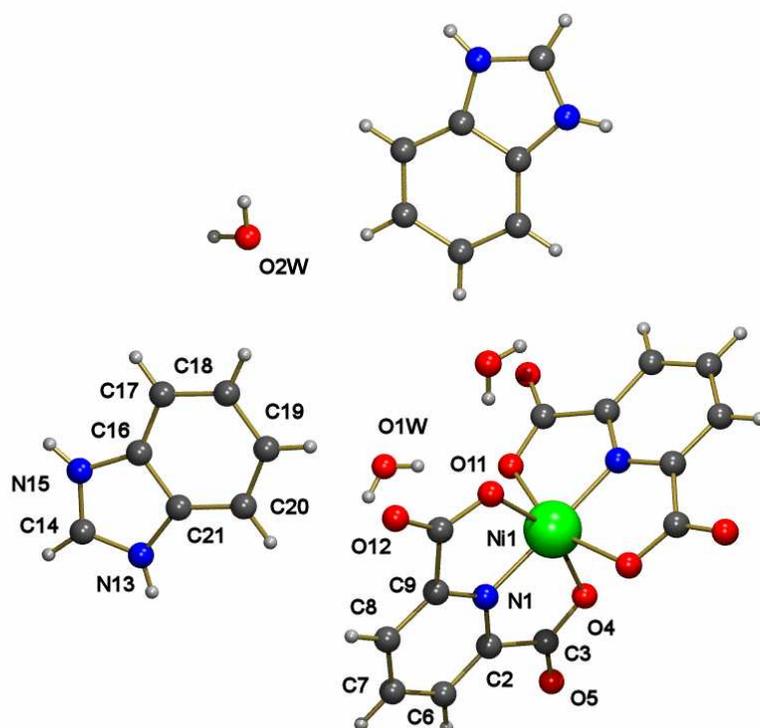


Figura RD1. Estructura de la sal  $(\text{H}_2\text{bim})_2[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{pdc})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

En las sales  $(\text{H}_2\text{bim})_2[\text{M}^{\text{II}}(\text{pdc})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , el anión bis-quelato es, por tanto, centrosimétrico y tiene una estructura octaédrica, ligeramente asimétrica. Es interesante observar que el enlace M-N1(pdc) sigue la secuencia  $\text{Co} < \text{Zn} < \text{Ni} > \text{Cu}$ , que puede también referirse como  $\text{Co} \sim \text{Zn} < \text{Ni} < \text{Cu}$ , acorde con la bien establecida *serie de Irving-Williams* u “*orden natural*” para la estabilidad relativa de complejos en disolución, formados por cationes divalentes de la primera serie de transición, con numerosísimos ligandos O-dadores y/o N-dadores. Esta observación parece menos patente cuando se comparan las distancias de los enlaces  $\text{M}^{\text{II}}\text{-O}$  en las referidas sales. En este contexto, debe notarse que el anión  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pdc})_2]^{2-}$  muestra un entorno octaédrico “achatado en el sentido del eje z”, de tipo próximo a 2+4, o mejor dicho “expandido en el plano XY”. En este entorno, los enlaces *trans*-axiales, orientados según el eje z, son los más cortos, de 1.932(1) Å, y se corresponden con los del ángulo *trans*-N1-Cu-N1A. En claro contraste, los pares de enlaces Cu-O(carboxilato) en este anión tienen distancias de 2.154(1) y 2.232(2) Å, respectivamente. Esta situación es común a lo descrito para las sales de imidazolio(1+) y de 2-metilimidazolio(1+), estudiadas por MacDonald y cols. [26,27], así como para la sal de adeninio(1+) con el anión  $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{pdc})_2]^{2-}$  [77] y sus análogas, que se referirán más adelante. Consistente con ello, se tienen el espectro electrónico con dos bandas a 800 y 1368 nm ( $12500$  y  $7300\text{cm}^{-1}$ , respectivamente) siendo esta última significativamente más intensa, así como el espectro RSE de una muestra policristalina, que es de tipo axial “invertido”, con  $g_{\parallel} 2.04$  ( $\sim 2.00$ , significativamente por debajo de 2.03)  $< g_{\perp}$ . Estos espectros (figura RD2: reflectancia difusa y RSE) son consistentes con un entorno octaédrico achatado para Cu(II) [95], en estado fundamental tipo  $d_{z^2}$  y una disposición perpendicular de sus ejes moleculares locales. En la parte de  $g_{\perp}$  de este espectro RSE, se aprecian, además, tres de las cuatro componentes esperables ( $n = 2I + 1$ ) para la estructura hiperfina, consecuencia del acoplamiento entre electrón cortical situado en el orbital  $d_{z^2}$  con el spin nuclear del Cu(II) ( $I = 3/2$  para sendos núclidos estables de este metal,  $^{63}\text{Cu}$  y  $^{65}\text{Cu}$ , estimándose un valor de  $A_{\parallel} \sim 170$  gauss, muy acorde con un cobre(II) *normal* o “tipo 2”, desde un punto de vista bioinorgánico.

La estructura del cristal de las sales  $(\text{H}_2\text{bim})_2[\text{M}^{\text{II}}(\text{pdc})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  consiste en capas de aniones que se extienden paralelas al plano *ab*, estabilizadas por enlaces de hidrógeno (figura RD3) implicando, como “dadoras de hidrógeno” a las moléculas

O2W y, en parte, a las moléculas O1W, dado que estas últimas actúan, además, como aceptoras de H, para el enlace N13-H de cationes  $\text{H}_2\text{bim}^+$ , vinculando cationes y aniones en el cristal. Además, los cationes bencimidazolio(1+) se asocian a aniones adyacentes por interacciones directas  $\text{N15-H}\cdots\text{O4}\#3$  ( $\#3 = x, y-1/2, z+1/2$ ).

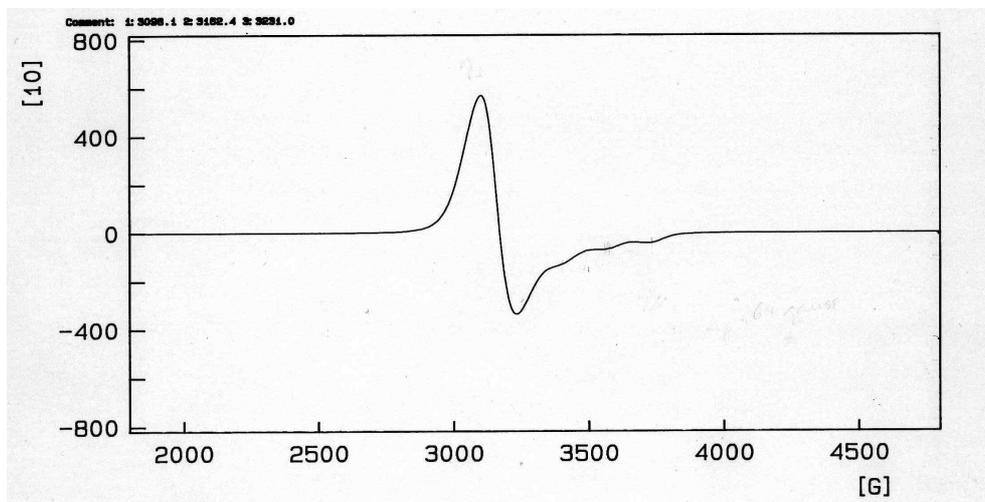
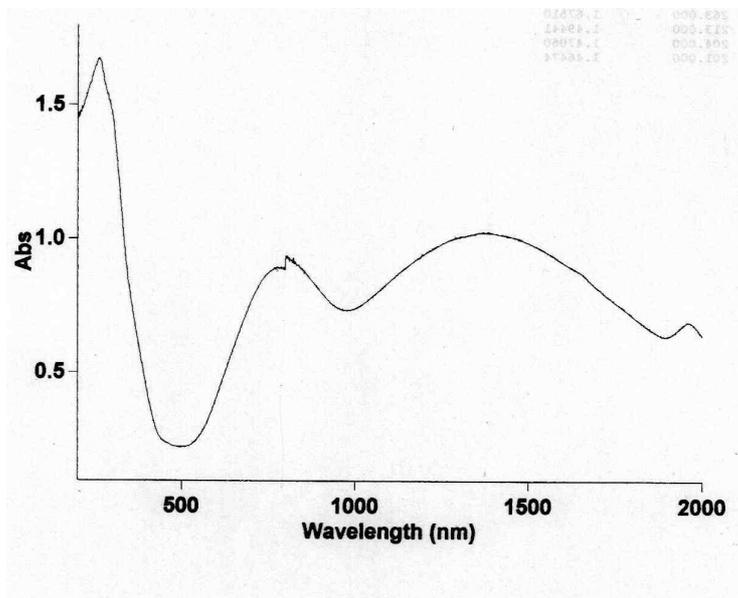


Figura RD2. Espectros (a) electrónico y (b) RSE, de una muestra policristalina, del sólido  $(H_2bim)_2[Cu^{II}(pdc)_2] \cdot 3H_2O$ .

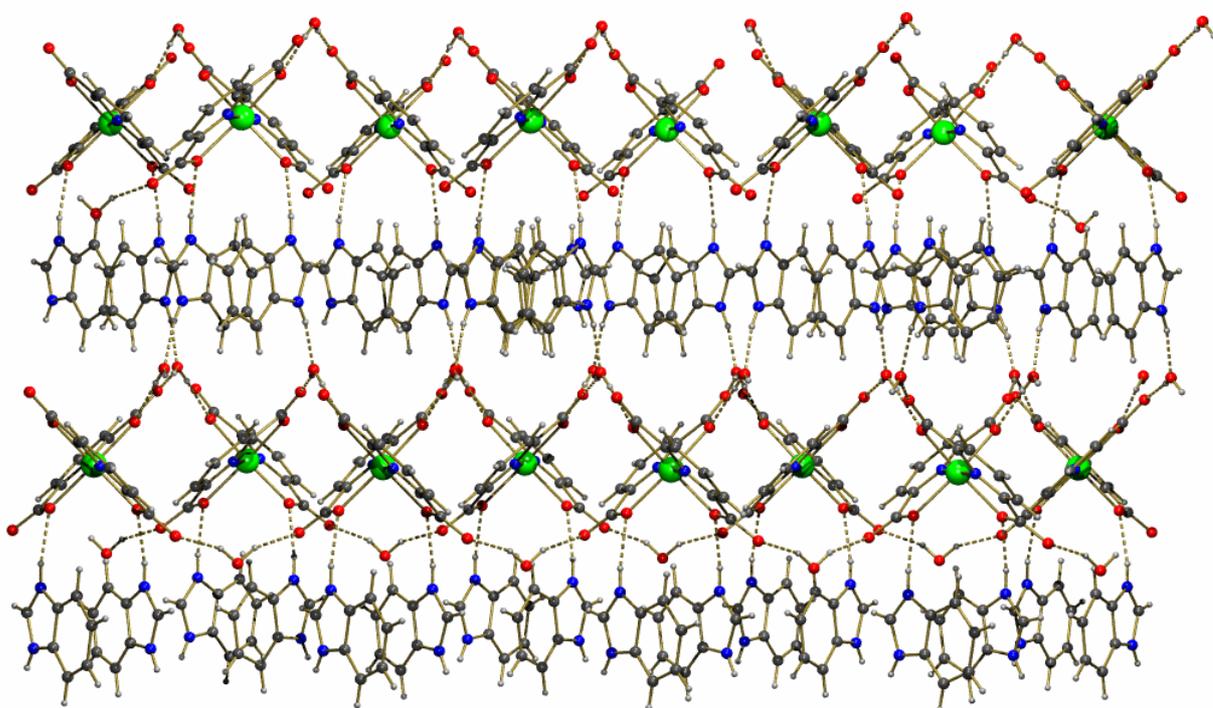


Figura RD3. Estructura del cristal de  $(\text{H}_2\text{bim})_2 [\text{Ni}^{\text{II}}(\text{pdc})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

En estos compuestos, la parte aromática de los ligandos pdc no se involucra en apilamientos- $\pi,\pi$ . Por el contrario, los cationes bencimidazolio(1+) “expresan su aromaticidad” con una relevante interacción- $\pi,\pi$  (figura RD4), que los dispone, por pares, de forma casi “anti-paralela”, a una distancia media interplanar o  $d_{\pi\pi} = 3.42-3.44$  Å. Es importante notar que tal comportamiento difiere y contrasta con el descrito para las sales análogas con imidazolio(1+) o 2-metilimidazolio(1+), en las que son los ligandos pdc de sus aniones quienes se implican en apilamientos- $\pi,\pi$ , pero no sus cationes acompañantes. También estamos en condiciones de adelantar [77] que las sales análogas de adeninio(1+) carecen de este tipo de interacciones entre sus fragmentos aromáticos. El apilamiento- $\pi,\pi$  “anti-paralelo”, entre pares de cationes  $H_2bim^+$ , los dispone casi en paralelo, pero orientándolos en sentido opuesto. La magnitud de esta interacción es francamente intensa y asocia los anillos imidazólicos de sendos ligandos entre sí (interacción 5/5) y, a cada uno de ellos, también con el anillo con el anillo- $C_6$  del catión  $H_2bim^+$  vecino (interacción 5/6). Los parámetros de estos apilamientos son notablemente similares en los compuestos estudiados, con valores que, para la interacción 5/5, oscilan entre los intervalos siguientes: distancia centroide-centroide  $d_{c-c} = 3.52-3.53$  Å, distancia entre planos de anillos apilados  $d_{\pi,\pi} = 3.42-3.44$  Å, ángulo diedro inter-planar  $\alpha = 0.91-1.76^\circ$ , ángulos de deslizamiento ente anillos  $\beta = \gamma = 1.3.10-13.19^\circ$ . Para la interacción 5/6, los intervalos de tales parámetros son: distancia centroide-centroide  $d_{c-c} = 3.67-3.68$  Å, distancia entre planos de anillos apilados  $d_{\pi,\pi} = 3.43-3.44$  Å, ángulo diedro inter-planar  $\alpha = 0.88-1.52^\circ$ , ángulos de deslizamiento ente anillos  $\beta$  o  $\gamma = 20.79-21.26^\circ$ .

En su conjunto, las interacciones de enlace de hidrógenos, que terminan por dar una red 3D, y los apilamientos- $\pi,\pi$  por pares entre cationes bencimidazolio(1+), cohesionan el cristal.

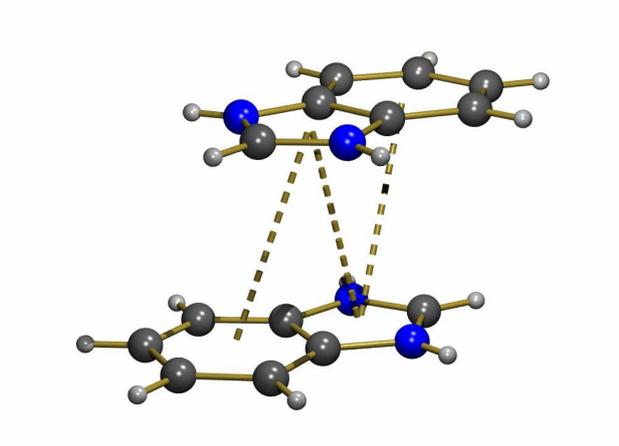
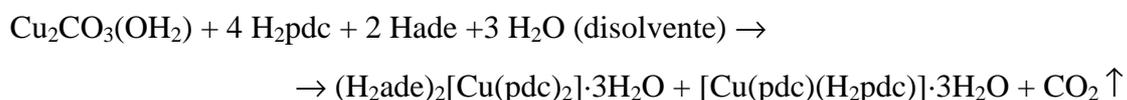


Figura RD4. Apilamiento- $\pi,\pi$  entre pares de cationes  $\text{H}_2\text{bim}^+$  en el cristal de  $(\text{H}_2\text{bim})_2[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{pdc})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

### III.1.2. Sales de adeninio(1+) y $[M^{II}(pdc)_2]^{2-}$ .

La sal de fórmula  $(H_2ade)_2[Cu^{II}(pdc)_2] \cdot 3H_2O$  se obtuvo, por primera vez, en un ensayo donde, por error, se puso el doble de la cantidad pretendida de adenina, resultando una disolución que responde a una proporción molar en vez de la apropiada  $Cu(II)/pdc/Hade = 1/2/1$ , en vez de  $1/1/1$ . El proceso estequiométrico que se produjo, en tal experiencia, es esencialmente:



En esta reacción, el  $CO_2$  es el “único subproducto” y se elimina fácilmente con agitación, calefacción suave y vacío. La evaporación de la disolución (exenta de  $CO_2$ ) produjo dos tipos de cristales fácilmente diferenciables en observación al microscopio. La figura RD5 muestra dos fotografías representativas de esta disolución, donde se aprecia la formación de cristales de color azul más intenso, correspondientes al compuesto que, según el análisis elemental debe corresponder a  $[Cu(pdc)(H_2pdc)] \cdot 3H_2O$ , junto con otros mucho más claros que se identificaron como la antes referida sal de adeninio(1+). El espectro infrarrojo del compuesto azul más intenso es claramente consistente con una fórmula de tipo  $[Cu(pdc)(H_2pdc)] \cdot nH_2O$ . De este compuesto se han caracterizado cristales con  $n=1, 2$  ó  $3$  (y un estudio de la formas dihidrato ha sido registrada por nosotros, recientemente, en la base CSD con el número CCDC 633003 [96]). Como consecuencia de la formación de esta mezcla, se aisló una muestra de la mezcla de cristales y se procedió, manualmente, con la ayuda de la lupa, a separar muestras puras de ambos.

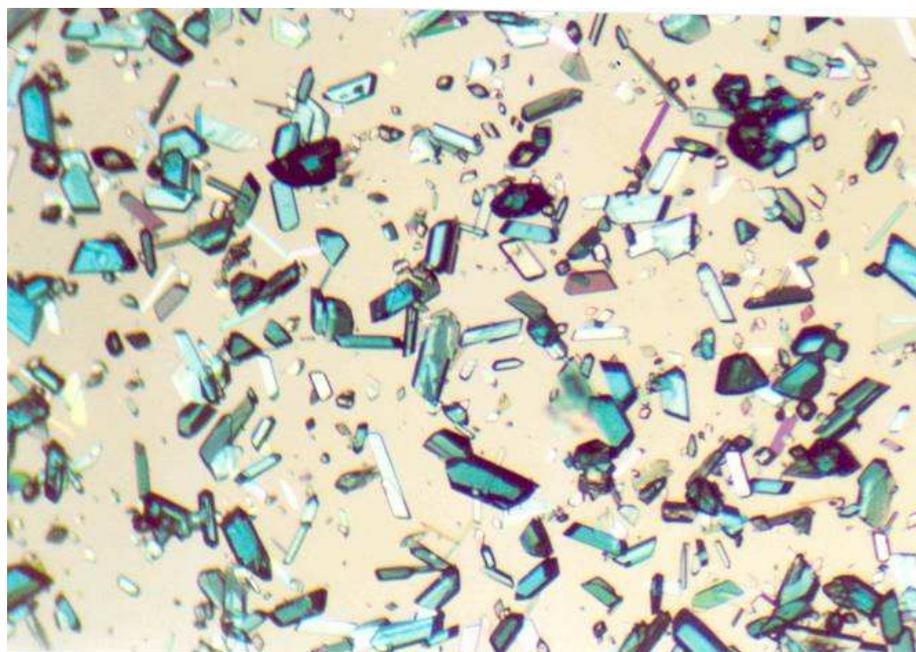


Figura RD5. Fotografía de dos tipos de cristales,  $[\text{Cu}(\text{pdc})(\text{H}_2\text{pdc})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (azul más intenso) y de  $(\text{AdeH}_2)_2[\text{Cu}(\text{pdc})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

A la vista de estos resultados, se replanteó y realizó una nueva experiencia de síntesis, con 1 mmol de carbonato básico de cobre(II) y 4 mmoles de ácido H<sub>2</sub>pdca en 150 ml de agua destilada, siguiendo un procedimiento análogo al descrito para la sal de adenina, pero sin adicionar adenina a la disolución resultante. Por evaporación de esta disolución, se obtuvieron cristales como los mostrados en la figura RD6. Por otra parte, conforme a la relación estequiométrica apropiada, recogida en la parte experimental para el compuesto 8, se redefinió el procedimiento que, finalmente, condujo al aislamiento de muestras puras de la sal (AdH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>[Cu(pdca)<sub>2</sub>] $\cdot$ 3H<sub>2</sub>O (figura RD7). Por experiencias similares, con carbonatos o hidroxycarbonatos de otros metales M<sup>II</sup> de transición se obtuvieron las sales (H<sub>2</sub>ade)<sub>2</sub>[M<sup>II</sup>(pdca)<sub>2</sub>] $\cdot$ 3H<sub>2</sub>O con M = Mn (5), Co (6), Ni (7), y Zn (9).

En todos los casos, las cinco sales de adenina(1+) con aniones bis-quelato [M<sup>II</sup>(pdca)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> cristalizan en el sistema monoclinico, grupo espacial P2<sub>1</sub>/c, con celda unidad de similar magnitud, conteniendo cuatro unidades asimétricas en cada una de ellas (Z = 4). La tabla RD2 resume datos relativos a sus correspondientes estudios cristalográficos. Se trata de una serie de compuestos isoestructurales y, en consecuencia, para su discusión se hace particular referencia a lo relativo del compuesto 8 de Cu(II). La figura RD8 muestra la unidad asimétrica de esta sal, que contiene un anión bis-quelato, [Cu(pdca)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>, dos cationes adenina (H<sub>2</sub>ade<sup>+</sup>) y tres moléculas de agua no coordinada. Interesa resaltar que sendos cationes adenina(1+) son dos tautómeros diferentes, con sus hidrógenos unido a nitrógeno en los átomos N1 y N9 ó N3 y N7, respectivamente, referidos a la notación convencional de esta nucleobase. En la figura RD8, la numeración cristalográfica de los átomos distintos de hidrógeno en sendos cationes adenina 2x ó 3x, respectivamente, para los tautómeros A y B, siendo el dígito x el que se corresponde con la numeración internacional de la adenina.

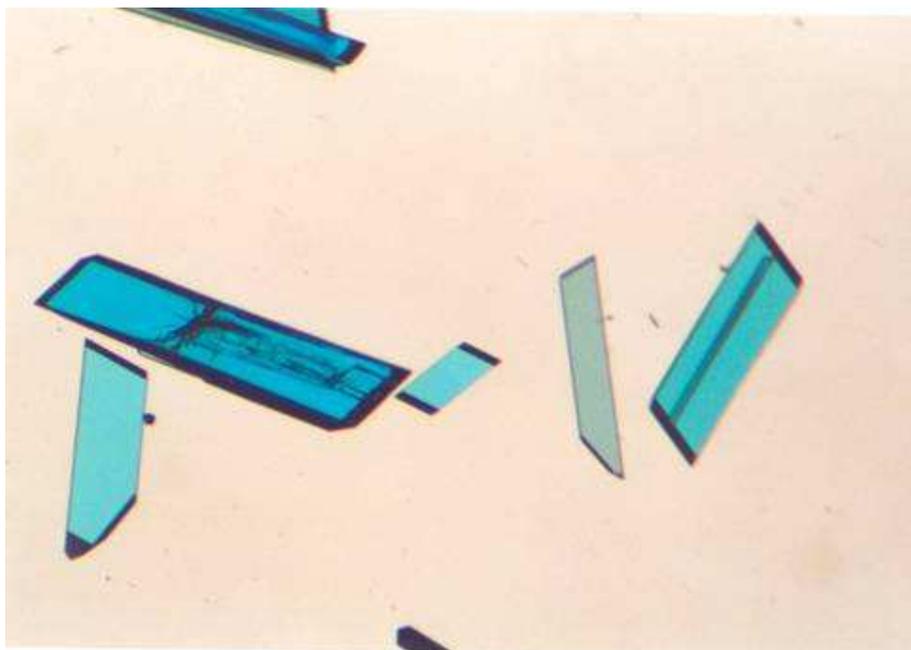


Figura RD6. Cristales de  $[\text{Cu}(\text{pdc})(\text{H}_2\text{pdc})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

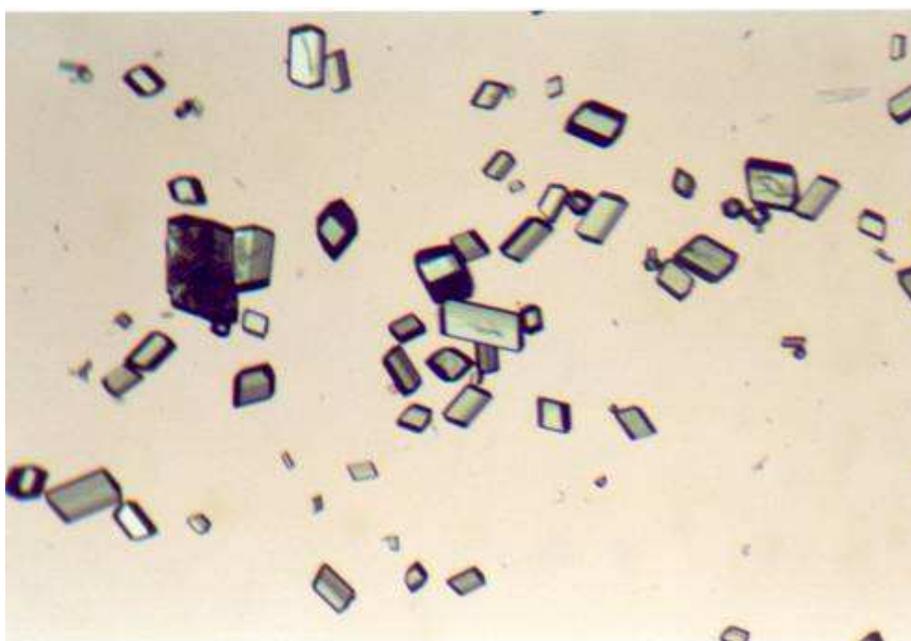


Figura RD7. Cristales de  $(\text{H}_2\text{ade})_2[\text{Cu}(\text{pdc})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Tabla RD2. Datos de los cristales isoestructurales de  $(\text{H}_2\text{ade})_2[\text{M}^{\text{II}}(\text{pdc})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$   
 con M = Mn (5), Co (6), Ni (7) y Zn (8).

	<i>Mn</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	<i>Cu</i>	<i>Zn</i>
T(K)	293(2)	100(2)	100(2)	293(2)	293(2)
R <sub>1</sub>	0.052	0.069	0.042	0.076	0.045
M-N1 Å	2.134(4)	2.029(5)	1.970(17)	1.936(3)	2.017(2)
M-N2 Å	2.149(4)	2.032(5)	1.975(18)	1.944(3)	2.024(2)
M-O1 Å	2.158(3)	2.157(4)	2.113(15)	2.182(3)	2.253(2)
M-O3 Å	2.254(3)	2.144(4)	2.130(15)	2.122(3)	2.104(2)
M-O5 Å	2.181(3)	2.177(4)	2.088(15)	2.219(3)	2.142(2)
M-O7 Å	2.239(3)	2.104(4)	2.142(15)	2.186(3)	2.220(19)
N1-M-N2 °	165.45(14)	168.8(2)	174.17(7)	175.7(2)	166.79(9)
O3-M-O1 °	144.83(12)	152.37(15)	155.74(6)	156.0(1)	151.82(8)
O7-M-O5 °	145.90(12)	150.76(16)	155.70(6)	154.8(1)	152.10(8)
Ángulos diedros par A/B	4.89°	4.43°		4.70°	4.90°
A:B / A':B'	89.12°	88.69°		89.41°	89.12°

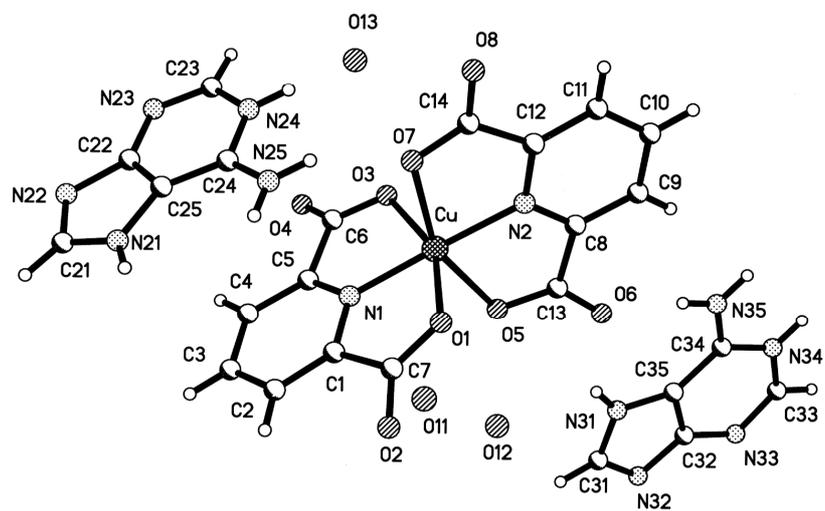


Figura RD8. Unidad asimétrica del cristal de  $(\text{H}_2\text{ade})_2[\text{Cu}(\text{pdc})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Debe también observarse que el anión  $[\text{Cu}(\text{pdc})_2]^{2-}$  no es centrosimétrico, por lo que cabe distinguir sus ligandos quelantes no equivalentes, como pdc-1 y pdc-2, que contiene los átomos dadores heterocíclicos N1 y N2 respectivamente. En pocas palabras la unidad asimétrica de la sal  $(\text{H}_2\text{ade})_2[\text{Cu}(\text{pdc})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  contiene un anión bis-quelato no centrosimétrico, un par de cationes adeninio(1+) que se corresponden con dos tautómeros, no equivalentes, y tres moléculas de agua de hidratación, cuyos átomos de oxígeno son O11, O12 y O13.

En la estructura del cristal de la sal, que tomamos como referencia de la mencionada serie isoestructural, cobra particular relevancia la formación de enlaces de hidrógeno (tabla RD3). En claro contraste, los cálculos para el análisis de posibles interacciones- $\pi,\pi$ , en estos cristales, revela la ausencia de este tipo de asociaciones entre partes aromáticas de sus constituyentes ( $\text{pdc}^{2-}$  y  $\text{H}_2\text{Ade}^+$ ). Estas circunstancias sugieren que los cristales, que ahora se consideran, deben ser sustancialmente distintos a aquellos análogos conteniendo como catión el imidazolio(1+), donde se dan apilamientos- $\pi,\pi$  entre ligandos pdc adyacentes, o las sales de bencimidazolio(1+), donde, según hemos referido con anterioridad, están presentes relevantes interacciones- $\pi,\pi$  entre pares de ese tipo de cationes (ver figura RD4).

*Coordinación del cobre(II) en el anión bis-quelato.* Con respecto a la coordinación del cobre(II) en el anión bis-quelato  $[\text{Cu}(\text{pdc})_2]^{2-}$ , los datos de la tabla RD2 indican que se trata de un entorno octaédrico donde el cromóforo  $\text{CuN}_2\text{O}_4$  se corresponde con un octaedro achatado en el sentido del eje *trans*-NCuN. Es decir, las distancias Cu1-N1 y Cu1-N2 son próximas a 1.94 Å, mientras que las distancias Cu1-O(carboxilato) son más largas y están comprendidas entre 2.12 y 2.22 Å. Es también interesante notar que el ángulo *trans* N1-Cu1-N2 (175.7°) es bastante próximo a un ángulo plano, mientras que los ángulos *trans* de tipo O-Cu-O son ambos próximos a 155.4°, datos que revelan que la distorsión del entorno octaédrico del cobre(II) en el anión bis-quelato no sólo representa su achatamiento (que también puede entenderse como una expansión en el conjunto de los cuatro oxígenos coordinados) sino que además consiste en una distorsión tetraédrica del conjunto  $\text{CuO}_4$ .

Tabla RD3. Enlaces de hidrógeno en el cristal de la sal  
 $(\text{H}_2\text{ade})_2[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pdc})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(21)-H(21A)...N(31)	1.14	2.08	2.968(5)	131.6
N(26)-H(26A)...N(39)#1	1.06	2.00	2.958(5)	148.8
N(26)-H(26B)...O(5)	1.03	1.89	2.733(4)	136.4
N(29)-H(29A)...O(2)#2	1.09	1.78	2.735(5)	143.1
N(33)-H(33A)...N(27)#3	1.08	1.91	2.902(5)	150.3
N(36)-H(36A)...O(8)#4	1.05	1.76	2.742(5)	153.2
N(36)-H(36B)...O(1)	1.13	1.91	2.780(5)	131.0
N(37)-H(37A)...O(8)#4	0.96	2.14	2.925(5)	137.0
N(37)-H(37A)...O(13)#3	0.96	2.30	2.952(5)	124.3
O(11)-H(11A)...O(4)#5	1.10	1.92	2.810(5)	135.5
O(11)-H(11B)...O(12)	1.10	2.08	2.721(6)	113.8
O(12)-H(12A)...O(6)	1.13	1.61	2.716(5)	164.8
O(13)-H(13A)...O(11)#6	1.14	1.73	2.769(5)	147.8
O(13)-H(13B)...O(7)#7	1.14	1.79	2.768(4)	140.6

Operaciones de simetría:

#1  $x-1, -y+1/2, z-1/2$

#2  $-x+1, -y+1, -z$

#3  $x+1, -y+1/2, z+1/2$

#4  $-x+1, -y+1, -z+1$

#5  $x+1, y, z$

#6  $x-1, y, z$

#7  $-x, y-1/2, -z+1/2$

La coordinación octaédrica achatada es muchísimo menos frecuente que entornos octaédricos alargados en la química del cobre(II) [95]. Es interesante notar que los compuestos  $(\text{H}_2\text{im})_2[\text{Cu}(\text{pdc})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [MacDonald] (compuesto 8-X) y  $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pdc})_2]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  [26] (compuesto 8-Y), referidos en los antecedentes, muestran también análogos entornos octaédricos en su anión bis-quelato que, en ambos casos, son centrosimétricos. Sin embargo, este no es el caso del compuesto  $[\text{Cu}_2(\text{bipy})_2(\text{pdc})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [28] donde la unidad dinuclear, asimétrica y eléctricamente neutra, puede considerarse como integrada por la condensación coordinante entre un dianión bisquelato,  $[\text{Cu}(\text{pdc})_2]^{2-}$ , que tiene un entorno de coordinación octaédrico alargado (tipo 4+1+1), y que, además, aporta un oxígeno carboxilato coordinado como átomo puente, que es también dador apical para el entorno del catión  $[\text{Cu}(\text{bipy})_2]^{2+}$ . La estructura de este último compuesto sugiere que el achatamiento del entorno del cobre(II) en los referidos compuestos 8 a 8-Y no puede atribuirse a restricciones conformacionales asociadas a la rigidez del ligando pdc(2-).

Con fines comparativos, la tabla RD4 incluye los resultados de los cálculos de planos medios de coordinación para los cuatro oxígenos dadores y para el conjunto de cuatro átomos dadores que más se aproximan a un plano en los compuestos 1 a 3. El examen de estos datos revela que, en los tres compuestos, los átomos de oxígeno dadores se alejan demasiado del “plano medio” correspondiente como para admitir que este plano resulte una estimación razonable. De hecho los cuatro átomos de oxígeno del entorno del cobre(II) en estos compuestos ocupan los vértices de un entorno tetraédrico más o menos distorsionado. La desviación de los oxígenos con respecto a los correspondientes “planos medios” oscila entre 0.44 y 0.47 Å y entre 0.47 y 0.49 Å para los compuestos 2 y 3, respectivamente. En el compuesto 1, objeto del presente estudio, la desviación de los átomos O1, O3, O5 y O7 respecto del “plano medio” es de -0.23, -0.73, +0.20 y +0.68 Å, respectivamente (el signo + o - de las desviaciones indica el sentido de éstas a uno u otro lado del plano medio). Por el contrario, los cálculos revelan que los dos conjuntos de cuatro átomos dadores tipo  $\text{N}_2\text{O}_2$ , en los tres compuestos que se vienen considerando, se aproximan mucho más a un entorno plano cuadrado. En la tabla RD4 se muestran, por razones de brevedad, sólo los datos correspondientes a las desviaciones del conjunto de dadores  $\text{N}_2\text{O}_2$  que más se aproximan a un entorno plano cuadrado. Para el compuesto 1, puede verse que los átomos N1, N2, O5 y O7 definen prácticamente un entorno plano cuadrado, con

desviaciones  $< 0.01 \text{ \AA}$  con respecto a un plano medio del que el átomo de cobre(II) dista sólo  $-0.016 \text{ \AA}$ .

Tabla RD4. Cálculos de distancias ( $\text{\AA}$ ) relativas a planos medios en el entorno de coordinación del Cu(II) en el anión bis-quelato del compuesto  $(\text{AdeH}_2)_2[\text{Cu}(\text{pdc})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (8) y sus análogos  $(\text{H}_2\text{im})_2[\text{Cu}(\text{pdc})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (8-X) y  $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{pdc})_2] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (8-Y).

Compuesto $\rightarrow$		8	8-X	8-Y
Plano de 4 átomos O				
	O1	-0.227	-0.441	-0.485
	O3	-0.725	-0.466	-0.469
	O5	+0.198	+0.441	+0.485
	O7	+0.677	+0.466	+0.469
Otros átomos				
	*Cu	-0.035	0.000	0.000
	*N1	-1.916	-1.0940	-1.929
	*N2	+1.882	+1.940	+1.929
Mejor plano				
	N1	+0.005	+0.036	+0.086
	N2	0.009	0.058	0.053
	O5	-0.007	-0.046	-0.067
	O7	-0.007	-0.047	-0.072
Otros átomos				
	*Cu	-0.016	+0.029	-0.001
	*O1	+2.115	+2.141	-2.120
	*O3	-2.094	+2.123	-2.131

*Origen del achatamiento en el poliedro de coordinación y formación de pares de cationes adeninio(1+).*

Parece oportuno plantear ahora la interesante cuestión de cuál es el origen del achatamiento del entorno octaédrico en los compuestos 8 a 8-Y. En la sal potásica (compuesto 8-Y) el origen de semejante distorsión no resulta del todo evidente, pero en la sal de imidazolio(1+) (compuesto 8-X) se ha sugerido [26] que el achatamiento del entorno octaédrico del cobre(II) es consecuencia de la formación de superestructuras 2D (ver figura AP5) que consisten en un entrecruzamiento de cationes imidazolio(1+) y aniones  $[\text{Cu}(\text{pdc})_2]^{2-}$  asociados por enlaces de hidrógeno. En estas láminas, los referidos aniones están situados en las intersecciones, quedando asociados a sus quelatos más próximos mediante cationes imidazolio(1+), que actúan de puente como dadores de hidrógeno para dos oxígenos carboxilato no coordinados de ligandos pdc(2-), pertenecientes a átomos de cobre(II) adyacentes. En esta red, los cuatro oxígenos no coordinados de ambos ligandos pdc(2-), en un mismo anión bis-quelato, actúan como “aceptores de hidrógeno” de los correspondientes iones imidazolio(1+) (figura AP6) y cada ion imidazolio(1+) actúa de puente entre dos aniones adyacentes. El nuevo compuesto 8 representa, en cierto modo una situación comparable, a la ahora descrita con detalle para el compuesto (8-X), aunque también con notables diferencias que conviene resaltar.

*Formación de pares y cadenas de cationes adeninio(1+).* De entrada, es interesante notar la existencia de dos cationes adeninio(1+) distintos (referidos como A y B) en la unidad asimétrica del compuesto 8, que difieren en los sitios de su protonación. El catión A está protonado en los átomos N29 y N21, que se corresponden con los átomos N9 y N1, respectivamente, en la numeración convencional de la adenina. Estos son considerados los nitrógenos más básicos de esta nucleobase, que sigue la secuencia de basicidad  $\text{N9} > \text{N1} > \text{N7} > \text{N3} \gg \text{N6}(\text{exocíclico})$ , por consiguiente, es razonable asumir que el catión A representa el tautómero más estable del catión adeninio(1+). De hecho, se sabe que todos los compuestos derivados de adeninio(1+), descritos con anterioridad, tienen protonados sus átomos N9 y N1 [77]. En contraste, la protonación del tautómero B ocurre en N37 y N33, correspondientes a N7 y N3 en la numeración convencional, es decir, en los dos nitrógenos heterocíclicos menos básicos de la adenina. La formación de este anómalo y inesperado tautómero B se explica en

parte por favorecer los enlaces de hidrógeno que intervienen en la formación de pares A:B, tales como el que se muestra en la figura RD9. En ella puede observarse cómo el átomo N39 del tautómero B actúa como aceptor de hidrógeno para uno de los enlaces N-H del átomo N26 perteneciente al tautómero A, mientras que el protón asociado al átomo N33 en B establece un enlace de hidrógeno con el átomo N27 de A. De este modo, se constituye un par A:B intra-estabilizado por dos enlaces de hidrógeno, en los que tanto A como B actúan como dadores y aceptores. La disposición de ambas nucleobases en el par A:B es casi coplanar (sus planos medios definen un ángulo diedro de sólo 4.7°). En el cristal, sucesivos pares A:B se asocian mediante un enlace de hidrógeno de tipo N21(A)-H21(A)⋯N31(B, del par adyacente), que tiene su correspondencia con un puente de tipo N21(A, del par adyacente)-H21⋯N31(B) constituyendo así una cadena indefinida de pares de bases A:B que, además, se disponen en escalera (los planos medios de dos pares de bases A:B sucesivas definen un ángulo diedro de 89.4°, prácticamente recto). El cristal del compuesto investigado está constituido por un entramado de cadenas de pares de bases (figura RD10-a) que genera huecos donde se albergan los aniones  $[\text{Cu}(\text{pdc})_2]^{2-}$  y las moléculas de agua (figura RD10-b), estabilizándose la red por abundantes enlaces de hidrógeno, que se suman a los anteriormente referidos para la formación de pares de bases A:B y de sus correspondientes cadenas en escalera  $(\text{A}:\text{B})_n$ .

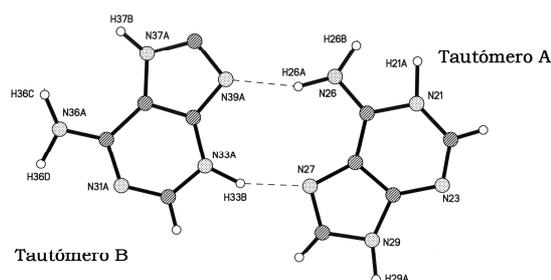


Figura RD9. Asociación de tautómeros del catión adeninio(1+) para la formación del par A:B, mediante dos enlaces de hidrógeno, en los que tanto A (derecha) y B (izquierda) actúan como dadores y aceptores de hidrógeno.

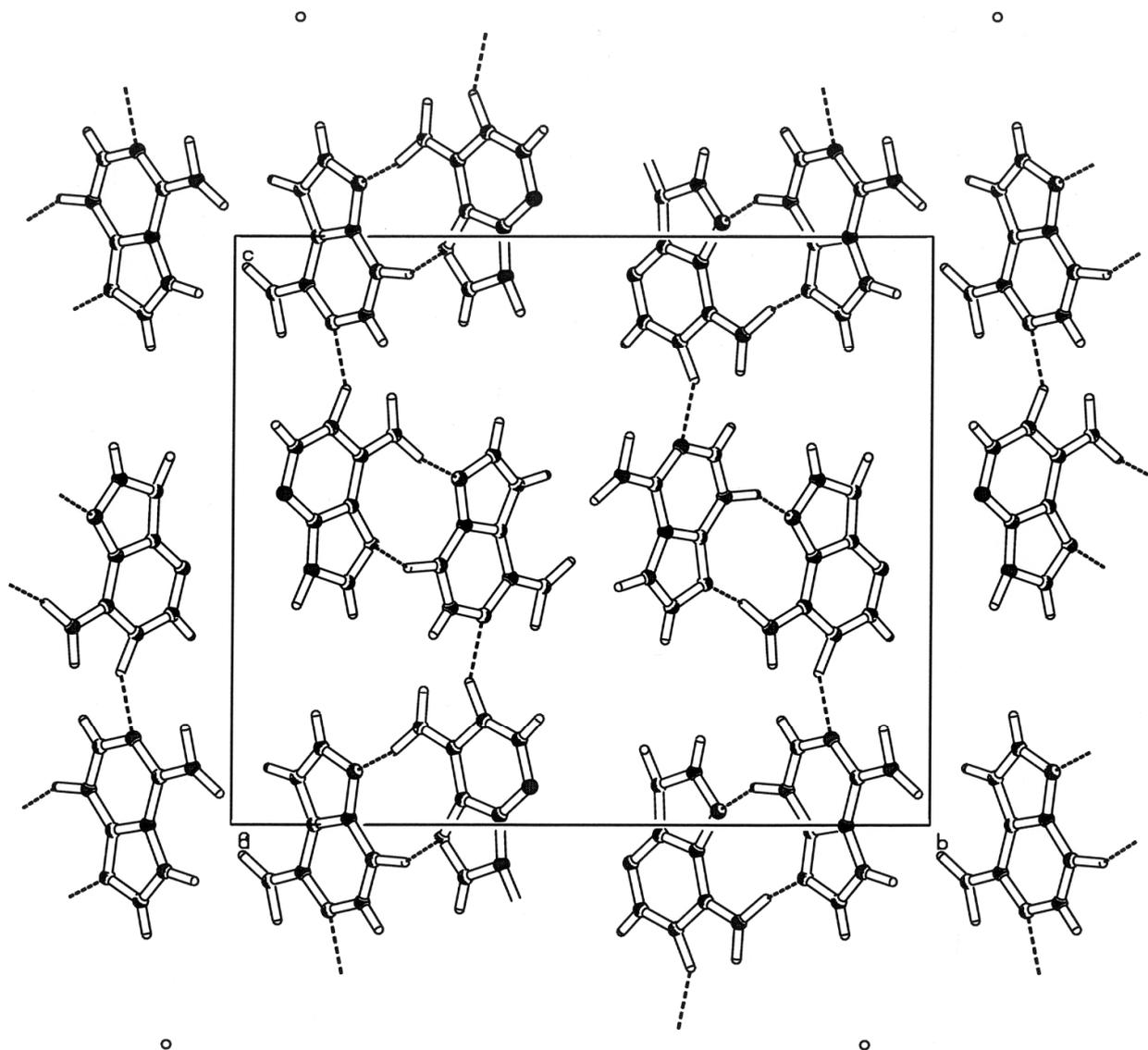


Figura RD10-a. Arquitectura del cristal del compuesto 8,  $(H_2ade)_2[Cu(pdc)_2] \cdot 3H_2O$ : Cadenas de pares de bases  $(A:B)_n$ , extendiéndose en sentido vertical. Dos pares de bases sucesivos, en la cadena, quedan perpendiculares entre sí.

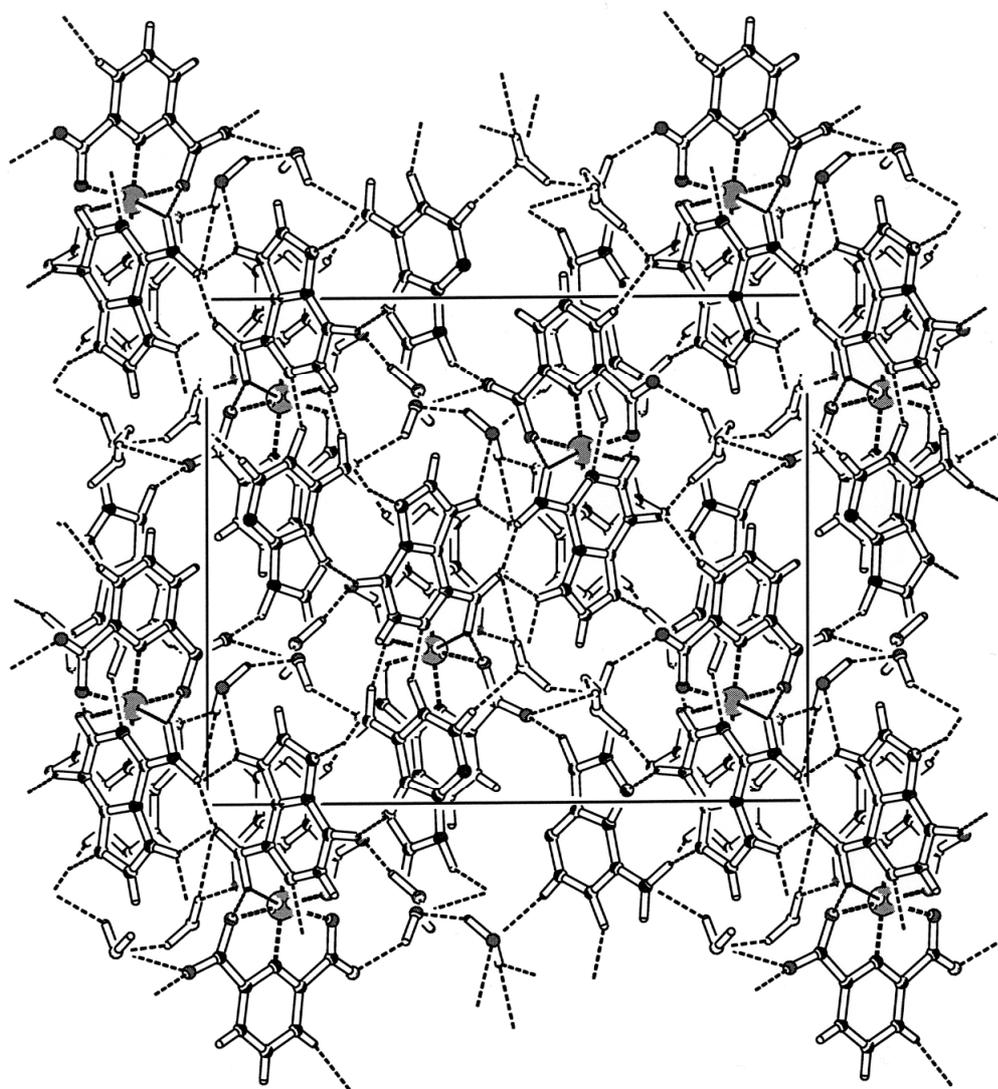


Figura RD10-b. Arquitectura del cristal del compuesto 8,  $(\text{H}_2\text{ade})_2[\text{Cu}(\text{pdc})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ : Incorporación de los aniones  $[\text{Cu}(\text{pdc})_2]^{2-}$  y de las moléculas de agua entre cadenas de pares de bases  $(\text{A}:\text{B})_n$ .

El análisis de las interacciones más cortas entre anillos aromáticos de ligandos pdc(2-) y de cationes adeninio(1+) en el compuesto 8 (ver en figura AP9) la terminología de los parámetros estructurales) revela la completa ausencia de interacciones- $\pi,\pi$  o de apilamiento entre anillos aromáticos, según se desprende, en particular de la excesiva magnitud de los ángulos de deslizamiento  $\beta$  y  $\gamma$ , siempre superiores a  $33^\circ$  (Tabla RD5). Estos datos excluyen toda posibilidad de interacción- $\pi,\pi$  incluso entre anillos aromáticos dispuestos en paralelo ( $\alpha = 0.00$  ó  $0.03^\circ$ ) y con distancia entre planos de  $3.3 \text{ \AA}$ , pero con separaciones entre sus centroides  $> 4.9 \text{ \AA}$  (ver datos sombreados en tabla RD5). Esta circunstancia contrasta con lo descrito para el compuesto 8-X, sal de imidazolio(1+), donde la superposición de las superestructuras 2D permite el apilamiento entre grupos piridilo de ligandos pdc(2-) pertenecientes a capas adyacentes del compuesto.

Tabla RD5. Análisis de las interacciones entre anillos aromáticos de los ligandos pdc y de los cationes adeninio(1+) en el compuesto 8.

DEFINICIÓN DE LOS ANILLOS

Anillo de 5 miembros (5)	N(27) → C(25) → C(24) → N(29) → C(28)
Anillo de 5 miembros (6)	N(37) → C(35) → C(34) → N(39) → C(38)
Anillo de 6 miembros (7)	N(1) → C(1) → C(2) → C(3) → C(4) → C(5)
Anillo de 6 miembros (8)	N(2) → C(8) → C(9) → C(10) → C(11) → C(12)
Anillo de 6 miembros (9)	N(21) → C(22) → N(23) → C(24) → C(25) → C(26)
Anillo de 6 miembros (10)	N(31) → C(32) → N(33) → C(34) → C(35) → C(36)

RESULTADO DE LOS CÁLCULOS

Cg(I)	Res(I)	Cg(J)	[RUA (J)]	Cg-Cg	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	CgI_perp	CgJ_perp
Cg(5)	[ 2] →	Cg(5)	[ 3665.02]	5.7859	0.03	54.83	54.83	3.332	3.332
Cg(5)	[ 2] →	Cg(7)	[ 1555.01]	4.3204	3.62	35.63	33.60	3.599	3.511
Cg(5)	[ 2] →	Cg(8)	[ 4554.01]	4.1888	6.76	40.46	33.74	3.483	3.187
Cg(5)	[ 2] →	Cg(9)	[ 3665.02]	5.3579	0.86	51.77	51.78	3.315	3.316
Cg(6)	[ 3] →	Cg(6)	[ 3566.03]	5.6307	0.03	55.20	55.20	3.213	3.213
Cg(6)	[ 3] →	Cg(7)	[ 4555.01]	4.8841	3.27	45.78	49.03	3.202	3.406
Cg(6)	[ 3] →	Cg(8)	[ 1455.01]	5.1574	6.55	50.61	51.30	3.224	3.273
Cg(6)	[ 3] →	Cg(8)	[ 1555.01]	4.6499	6.55	43.60	47.13	3.163	3.367
Cg(6)	[ 3] →	Cg(10)	[ 3566.03]	5.5649	1.55	55.19	55.30	3.168	3.177
Cg(7)	[ 1] →	Cg(5)	[ 1555.02]	4.3204	3.62	33.60	35.63	3.511	3.599
Cg(7)	[ 1] →	Cg(6)	[ 4554.03]	4.8841	3.27	49.03	45.78	3.406	3.202
Cg(7)	[ 1] →	Cg(7)	[ 3565.01]	5.2787	0.02	52.54	52.54	3.210	3.210
Cg(7)	[ 1] →	Cg(9)	[ 1455.02]	5.3196	4.45	47.94	46.73	3.646	3.564
Cg(7)	[ 1] →	Cg(9)	[ 1555.02]	4.3694	4.45	37.71	36.52	3.512	3.457
Cg(7)	[ 1] →	Cg(10)	[ 4554.03]	5.2741	3.43	51.89	50.35	3.366	3.255
Cg(8)	[ 1] →	Cg(5)	[ 4555.02]	4.1888	6.76	33.74	40.46	3.187	3.483
Cg(8)	[ 1] →	Cg(6)	[ 1555.03]	4.6499	6.55	47.13	43.60	3.367	3.163
Cg(8)	[ 1] →	Cg(6)	[ 1655.03]	5.1574	6.55	51.30	50.61	3.273	3.224
Cg(8)	[ 1] →	Cg(8)	[ 3666.01]	4.9186	0.02	48.03	48.03	3.289	3.289
Cg(8)	[ 1] →	Cg(9)	[ 4555.02]	4.7713	6.79	42.91	48.37	3.170	3.495
Cg(8)	[ 1] →	Cg(10)	[ 1555.03]	4.8089	5.33	45.78	45.16	3.391	3.354
Cg(8)	[ 1] →	Cg(10)	[ 1655.03]	5.1831	5.33	54.17	50.34	3.308	3.034
Cg(9)	[ 2] →	Cg(5)	[ 3665.02]	5.3579	0.86	51.78	51.77	3.316	3.315
Cg(9)	[ 2] →	Cg(7)	[ 1555.01]	4.3694	4.45	36.52	37.71	3.457	3.512
Cg(9)	[ 2] →	Cg(7)	[ 1655.01]	5.3196	4.45	46.73	47.94	3.564	3.646
Cg(9)	[ 2] →	Cg(8)	[ 4554.01]	4.7713	6.79	48.37	42.91	3.495	3.170
Cg(9)	[ 2] →	Cg(9)	[ 3665.02]	5.6961	0.00	54.24	54.24	3.329	3.329
Cg(10)	[ 3] →	Cg(6)	[ 3566.03]	5.5649	1.55	55.30	55.19	3.177	3.168
Cg(10)	[ 3] →	Cg(7)	[ 4555.01]	5.2741	3.43	50.35	51.89	3.255	3.366
Cg(10)	[ 3] →	Cg(8)	[ 1455.01]	5.1831	5.33	50.34	54.17	3.034	3.308
Cg(10)	[ 3] →	Cg(8)	[ 1555.01]	4.8089	5.33	45.16	45.78	3.354	3.391

Operaciones de simetría: [1455] = -1+x, y, z

[1555] = x, y, z

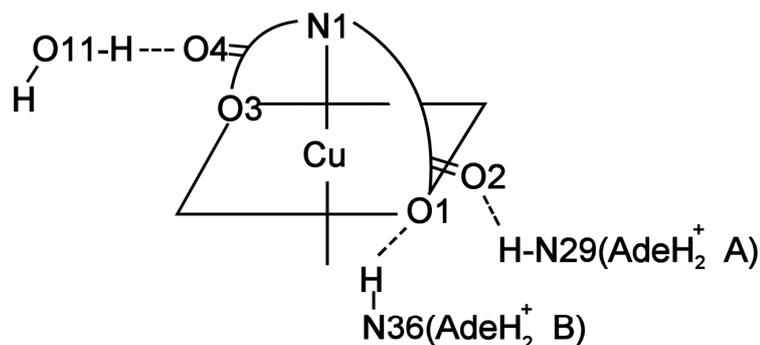
[1655] = 1+x, y, z

[3565] = -x, 1-y, -z  
[3566] = -x, 1-y, 1-z  
[3665] = 1-x, 1-y, -z  
[3666] = 1-x, 1-y, 1-z  
[4554] = x, 1/2-y, -1/2+z  
[4555] = x, 1/2-y, 1/2+z

*Interacciones de enlaces de hidrógeno con el anión pdc(2-) y su repercusión en la distorsión del entorno de coordinación del cobre(II).* La tabla RD3 muestra los enlaces de hidrógeno que intervienen en la construcción del cristal del compuesto 8, que incluyen, de una parte, los ya comentados como responsables de la asociación de cationes adeninio(1+), por pares A:B y en cadenas (A:B)<sub>n</sub>, y de otra, enlaces de hidrógeno involucrando a bases A:B y a moléculas de H<sub>2</sub>O con el anión [Cu(pdc)<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>, que sólo puede contribuir como aceptor de hidrógeno. Como se ha comentado anteriormente, en el anión bis-quelato los dos ligandos quelantes son diferentes (pdc-1 y pdc-2) y la figura RD11 esquematiza las interacciones de hidrógeno responsables de su no equivalencia. El ligando pdc-1 tiene los átomos O1 (coordinado) y O2 (no coordinado) del mismo grupo carboxilato actuando como aceptores de protones unidos a átomos N36 y N29 de sendas bases B y A pertenecientes a dos pares A:B diferentes, mientras que su otro grupo carboxilato sólo implica a O4 (no coordinado) como aceptor de un protón procedente de una molécula de agua-O11. En consecuencia, la implicación de los grupos carboxilato del ligando pdc-1 dista sensiblemente de ser equivalente. Asimismo, conviene notar que la implicación de la molécula de agua-O11 en el sistema de enlaces de hidrógeno es triple, ya que actúa doblemente como dadora para O4 (de pdc-1) y O12 (de otra molécula de agua), al mismo tiempo que es aceptora de un protón de la molécula de agua-O13. Por otra parte, el ligando pdc-2 implica a sus átomos de oxígeno O5 (coordinado) y O6 (no coordinado) como aceptores de un protón unido al N26 de una base A y a un protón de una molécula de agua-O12 respectivamente, mientras que los O7 y O8 del otro grupo carboxilato actúan como aceptores para un protón de la molécula de agua O13 y para dos protones unidos a los átomos 36 y 37 de una misma base B (con la que forman un enlace de hidrógeno bifurcado) respectivamente. Por lo tanto, el ligando pdc-2 se ve también involucrado en un sistema de enlaces de hidrógeno asimétrico, asociando el oxígeno coordinado de un grupo (O7) y el no coordinado del otro (O6) con moléculas de agua (O13 y O12, respectivamente), así como el oxígeno coordinado de un grupo (O5) y el no coordinado

del otro (O8) en enlaces de hidrógeno simple con una base A y bifurcado con una base B, respectivamente, que lo asocian a dos pares de bases diferentes.

a)



b)

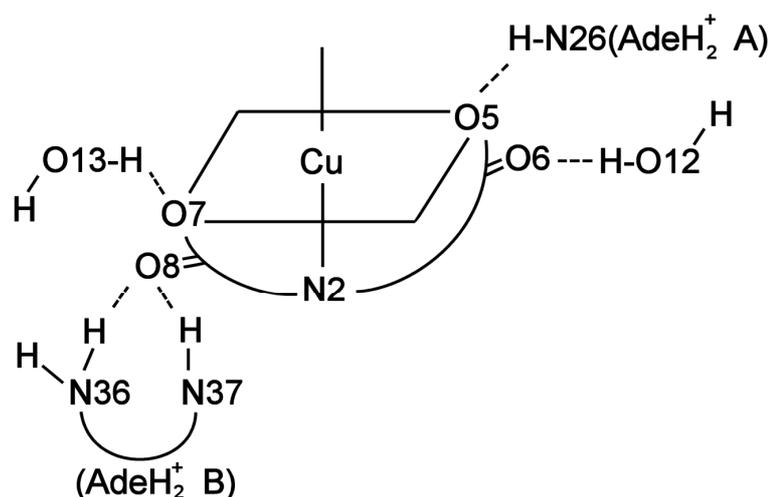


Figura RD11. Esquema donde se ilustra por separado la implicación de los ligandos pdc-1 (a) y pdc-2 (b) en la formación de enlaces de hidrógeno con cationes adeninio(1+) y moléculas de agua. Nótese la asimétrica y desigual implicación de ambos ligandos como aceptores de hidrógeno, así como la circunstancia de que ambos ligandos pdc(2-) se asocian con un tautómero A y otro B de dos pares diferentes A:B de cationes adeninio(1+).

En resumidas cuentas, esta compleja situación representa que cada anión bis-quelato de la red actúa como aceptor de hidrógenos con protones procedentes de cuatro iones adeninio(1+), dos de tipo A y dos de tipo B, que a su vez proceden de cuatro pares A:B diferentes (figura RD12). Además, cada anión bis-quelato actúa como aceptor de hidrógeno para tres moléculas de agua no equivalentes (con O11, O12 y O13). Esta complicada situación dista mucho de la implicación simétrica de los puentes de hidrógeno entre cationes imidazolio(1+) y de aniones bis-quelato  $[\text{Cu}(\text{pdc})_2]^{2-}$  en el compuesto 2. Parece claro que, en los compuestos 1 y 2, la implicación de oxígenos carboxilato con moléculas de agua y/o cationes heterocíclicos (adeninio o imidazolio) inducen el achatamiento del octaedro de coordinación en el anión bis-quelato  $[\text{Cu}(\text{pdc})_2]^{2-}$ . La diferencia entre ambos casos se tiene en que el sistema de enlaces de hidrógeno en el compuesto 1 es extremadamente asimétrico, mientras que en el compuesto 2 es simétrico. Por consiguiente, debe aceptarse que el achatamiento del entorno octaédrico de coordinación del cobre(II) en el compuesto 1 tiene su origen en la profusa implicación de sus oxígenos carboxilato como aceptores de hidrógeno de cationes adeninio(1+) o de moléculas de agua y que la distorsión asimétrica del conjunto de los cuatro oxígenos carboxilato de este entorno está motivada por su desigual implicación en el referido sistema de enlaces de hidrógeno. A este respecto, es interesante notar que, para que el catión adeninio(1+) ejerciera una función doblemente dadora de hidrógeno y simétrica, es decir, comparable a la del ion imidazolio(1+) en el compuesto 2, tendría que actuar exclusivamente como el tautómero protonado en N9 y N7, lo que parece improbable dada la mayor basicidad de N1 con respecto a N7.

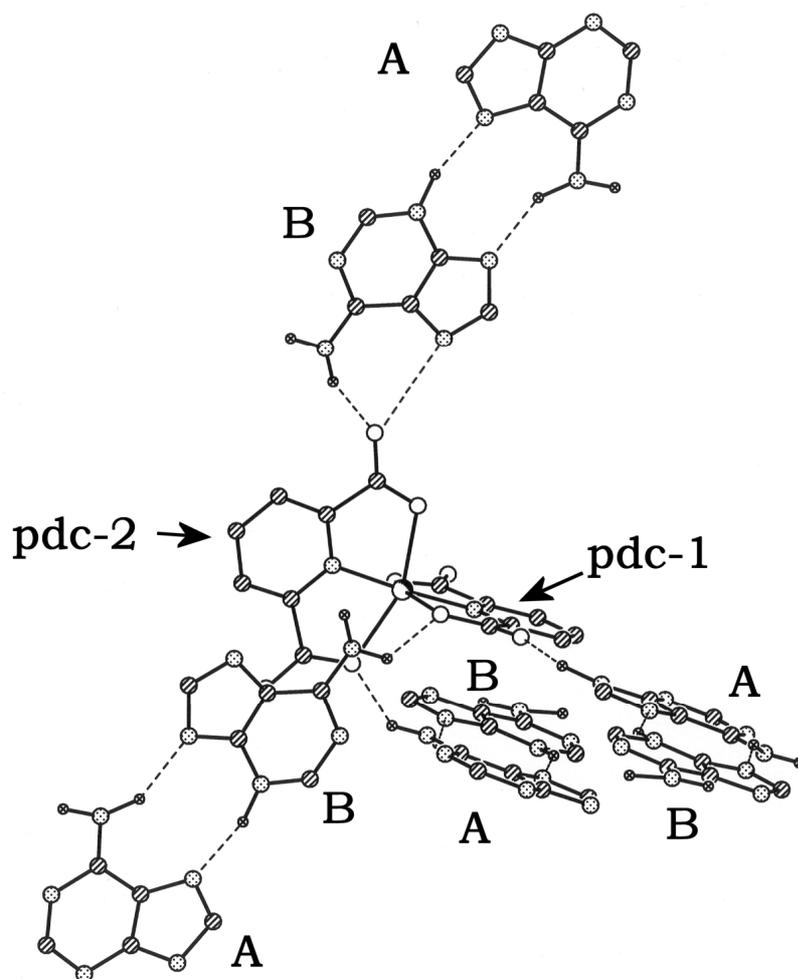


Figura RD12. Interacción por enlaces de hidrógeno de un anión  $[Cu(pdc)_2]^{2-}$  con bases (dos de tipo A y otras dos de tipo B) pertenecientes a cuatro pares A:B diferentes.

El análisis termogravimétrico de una muestra del compuesto 8 (6.798 mg, 10 °C/min, 100.0 ml/min de aire seco, 25-750 °C) revela su descomposición térmica en cuatro etapas. La figura RD13 ilustra, con cierto detalle y a título de ejemplo, los resultados de esta experiencia. La tabla RD6 resume datos relativos a temperaturas, tiempos y pesos (experimentales y calculados) perdidos o del residuo final. Se indican, también, los gases identificados por espectroscopía FT-IR en cada etapa o el residuo final. De su observación se desprende que durante la primera etapa (50-250 °C) sólo se pierde agua (ver espectros FT-IR entre 10 y 21 minutos en figura RD13-c). La pérdida experimental en esta etapa (6.844 %) es algo inferior a lo calculado (7.506 %) para las tres moléculas de agua de la fórmula del compuesto 8 ( $C_{24}H_{18}CuN_{12}O_8 \cdot 3H_2O$ , PM = 720.68), lo que nos llevó a recalcular una fórmula-TG, válida sólo para esta experiencia, como  $C_{24}H_{18}CuN_{12}O_8 \cdot 2.71H_2O$  (PM = 714.843) para la que la pérdida de agua no coordinada representa un valor calculado de 6.830 %, muy próximo al valor experimental 6.844 %. Los valores experimentales de pérdida de peso durante las etapas II, III y IV no corresponden a pérdidas de peso calculadas para determinados fragmentos de la estructura, por lo cual en la tabla RD6 se omiten valores calculados. No obstante, es interesante notar que durante la segunda etapa (205-275 °C) sólo se observa la pérdida de  $CO_2$  y  $H_2O$  con trazas de  $CO$ , mientras que durante las dos restantes etapas se observa además la formación de uno ( $N_2O$ ) o varios ( $N_2O$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ ) óxidos de nitrógeno. Estas observaciones se interpretan como consecuencia de la descomposición pirolítica solapada de los ligandos pdc y del catión adeninio(1+), si bien el inicio de la descomposición pirolítica del producto anhidro debe ocurrir por la descomposición de los ligandos pdc, mientras que el catión adeninio(1+) debe fundamentalmente quemarse en la última etapa (365-450 °C). En este sentido, es interesante notar que la adenina base funde por encima de 360 °C y que la pérdida de dos cationes adeninio(1+) representaría un porcentaje (38.088 %) significativamente superior a lo observado en la última etapa (27.027 %). Por lo demás, el residuo al final de esta experiencia es razonablemente próximo a lo esperado para la formación de óxido de cobre (ver tabla RD6).

Unidad de TG, DSC, NIR.  
Centro de Instrumentación Científica.  
Universidad de Granada.

File Name: T2100040.D20 PB-4  
Detector Type: Shimadzu TGA-50H  
Acquisition Date: 10/07/08  
Acquisition Time: 10:19:44  
Sample Name: PB-4  
Weight: 6.798[mg]  
Cell: Alumina  
Atmosphere: Air  
Rate Flow: 100.0[ml/min]  
Operator: MASP

Temp Program		
Rate	Hold Temp	Hold Time
[C/min]	[C]	[hour]
10.0	950.0	0.0

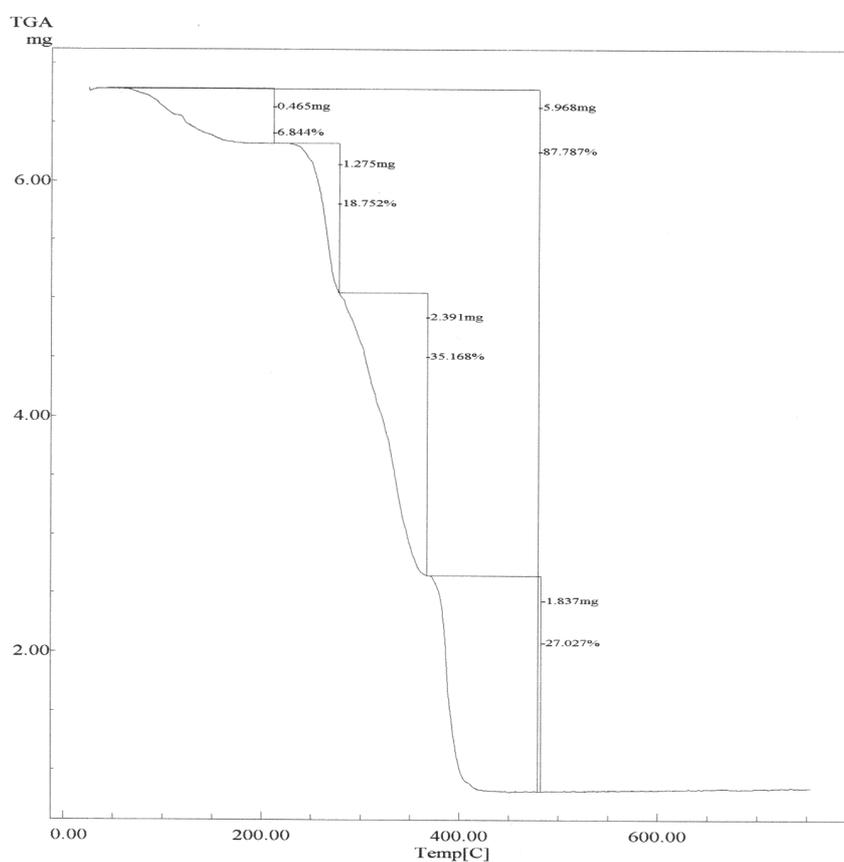


Figura RD13-a. Análisis termogravimétrico de  $(\text{AdeH}_2)_2[\text{Cu}(\text{pdc})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ : Curva de TG en función de la temperatura: se indican las pérdidas de peso en la muestra de 6.798 mg.

File Name: T2100040.D20 PB-4  
Detector Type: Shimadzu TGA-50H  
Acquisition Date: 10/07/08  
Acquisition Time: 10:19:44  
Sample Name: PB-4  
Weight: 6.798[mg]  
Cell: Alumina  
Atmosphere: Air  
Rate Flow: 100.0[ml/min]  
Operator: MASP

Temp Program			
Rate	Hold Temp	Hold Time	
[C/min]	[C]	[hour]	
10.0	950.0	0.0	

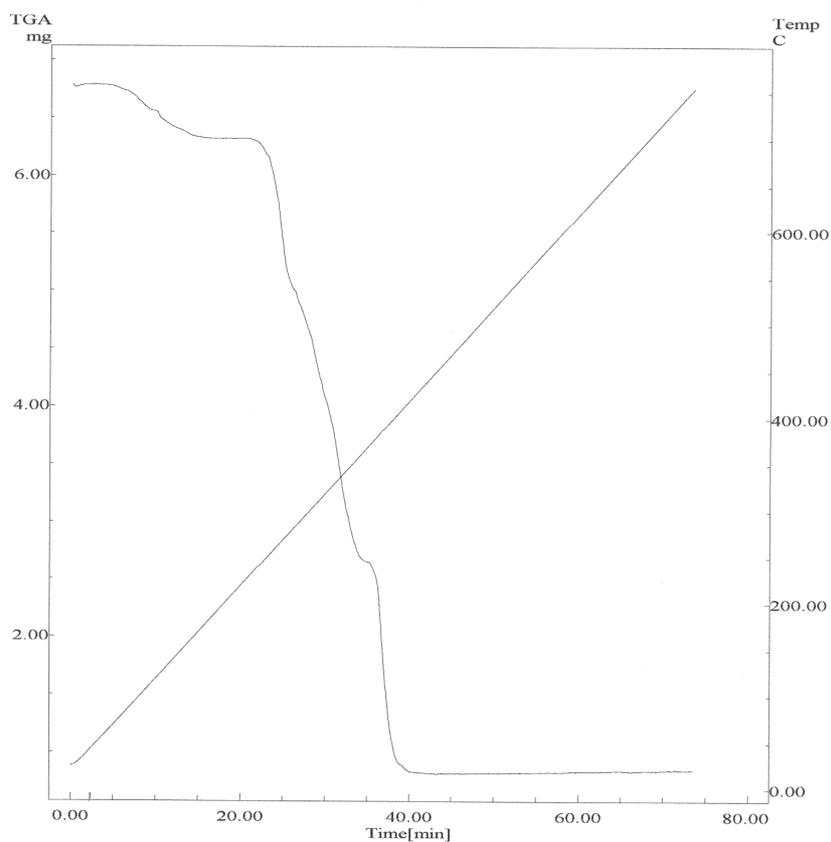


Figura RD13-b. Análisis termogravimétrico de  $(AdeH_2)_2[Cu(pdc)_2] \cdot 3H_2O$ : Curva de TG en función del tiempo (abcisas) y de la temperatura (ordenadas, a la derecha). La recta inclinada confirma el aumento lineal de la temperatura durante la experiencia.

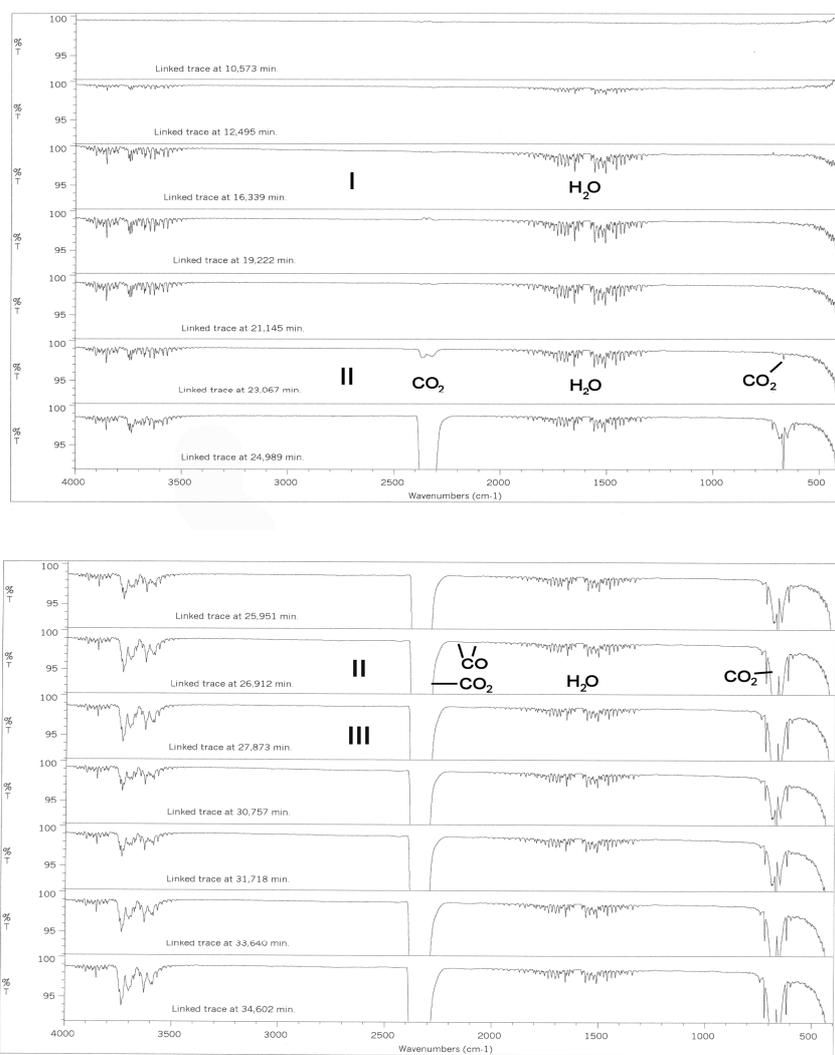


Figura RD13-c. Análisis termogravimétrico de  $(AdeH_2)_2[Cu(pdc)_2] \cdot 3H_2O$ : Serie sucesiva de espectros FT-IR de los gases emitidos a diferentes tiempos.

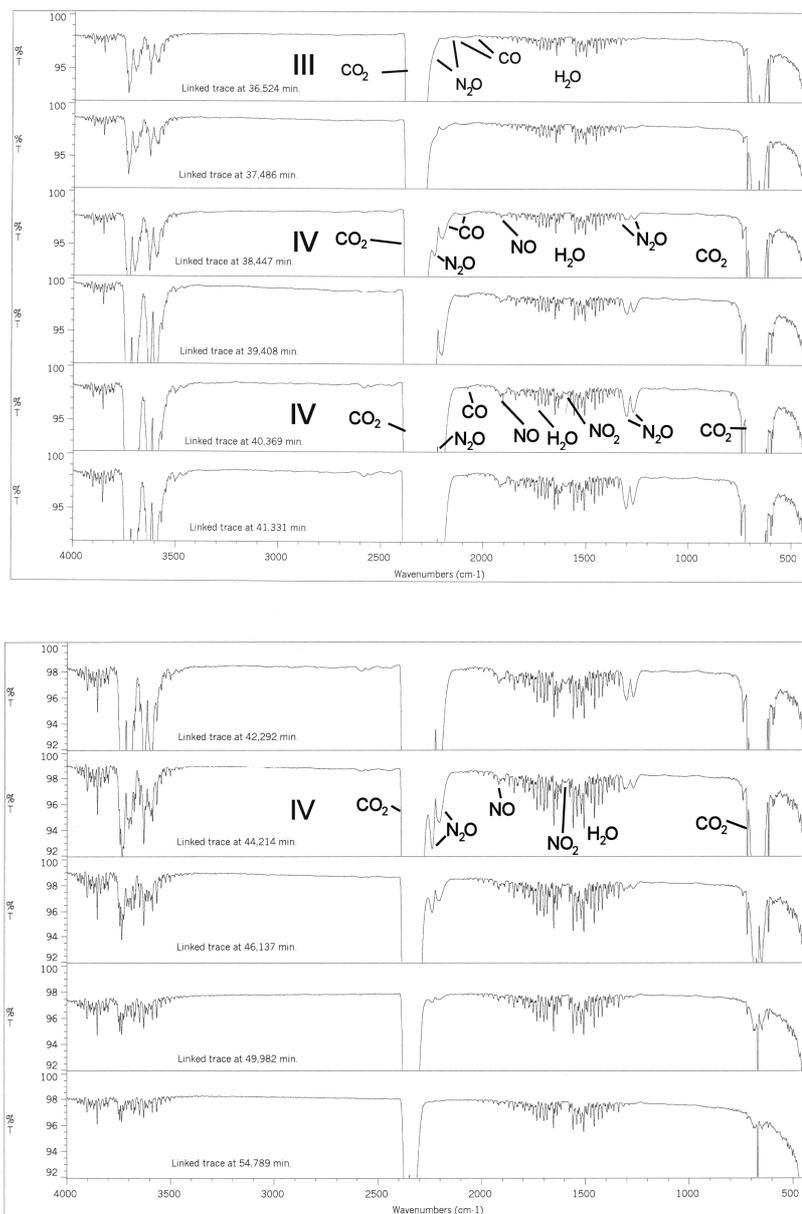


Figura RD13.c (cont.) Análisis termogravimétrico de  $(\text{AdeH}_2)_2[\text{Cu}(\text{pdc})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ :  
 Serie sucesiva de espectros FT-IR de los gases emitidos a diferentes tiempos.

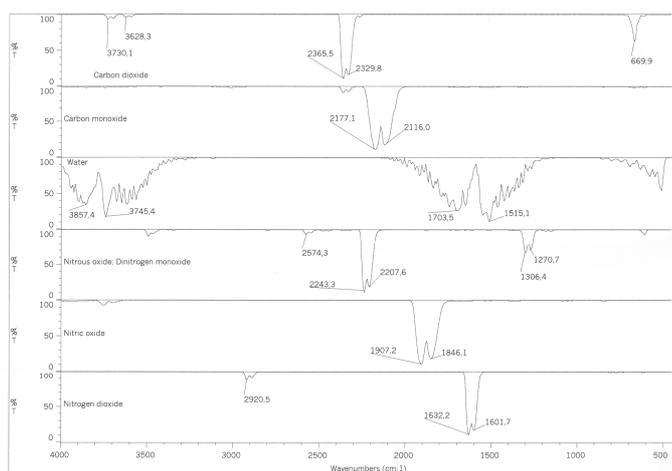


Figura RD13-d. Análisis termogravimétrico de  $(AdeH_2)_2[Cu(pdc)_2] \cdot 3H_2O$ : Espectro FT-IR de los gases identificados durante la descomposición pirolítica del compuesto investigado (patrones de referencia).

Tabla RD6. Descomposición térmica y pirolítica del compuesto 1. Cálculos referidos a la fórmula-TG  $(AdeH_2)_2[Cu(pdc)_2] \cdot 2.71H_2O$ .

Etapa	T (°C)	T (min)	% Exp.	% Calc.	Gases / residuo
I	50-205	3-21	6.844	6.830	2.71 H <sub>2</sub> O
II	205-275	21-27	18.752		CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, CO(t)
III	275-365	27-37	35.168		CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, CO(t), N <sub>2</sub> O(t)
IV	365-450	34-45	27.027		CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, CO, N <sub>2</sub> O, NO, NO <sub>2</sub>
Residuo	480		12.213	11.128	CuO

(t) = trazas

El espectro infrarrojo del compuesto 8 (figura RD14) muestra una muy intensa y ensanchada absorción entre 2000 y 4000  $\text{cm}^{-1}$  y otra zona rica en bandas por debajo de 1800  $\text{cm}^{-1}$ . De la absorción intensa y ensanchada, que se registra por encima de 2000  $\text{cm}^{-1}$ , sobresalen diversos picos u hombros más o menos definidos. Este espectro muestra las absorciones características del agua, del ligando pdc y del catión adeninio(1+), con mayor o menor nitidez. La tensión antisimétrica del agua  $\nu_{\text{as}}$  aparece hacia 3500  $\text{cm}^{-1}$  y la correspondiente deformación de tijera  $\delta$  se observa a 1620  $\text{cm}^{-1}$ , en una banda que enmascara a la del modo  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ . La presencia de pdc y  $\text{Hade}^+$  se deduce, también, por las bandas de modo  $\nu(\text{C-H})$  de aromáticos, a 3074 o 2991  $\text{cm}^{-1}$ . La presencia de aromáticos se observa, igualmente, en una serie de pequeños picos entre 1750 y 1959  $\text{cm}^{-1}$  y en bandas esqueléticas, como las observadas a 1700, 1588, 1580 y 1498  $\text{cm}^{-1}$ . La contribución del catión adeninio(1+) es particularmente notable por parte de sus nitrógenos protonados. Así, los modos de tensión  $\nu_{\text{as}}$  y  $\nu_{\text{s}}$  del  $-\text{NH}_2$  (exocíclico) se observan a 3386 y 3160  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que su modo de deformación de tijera  $\delta$  contribuye probablemente a la banda registrada hacia 1620  $\text{cm}^{-1}$ . La tensión  $\nu(\text{N-H})$  puede ser responsable de la banda a 3126  $\text{cm}^{-1}$  y su deformación  $\delta(\text{N-H})$  puede estar solapada con la banda esquelética a 1588  $\text{cm}^{-1}$ . Más interesante es, desde el punto de vista del diagnóstico estructural, observar una serie de pequeños picos entre 2700 y 2200  $\text{cm}^{-1}$ , que son característicos del cromóforo  $\text{N}^+\text{-H}$ , e incluyen su modo de tensión.

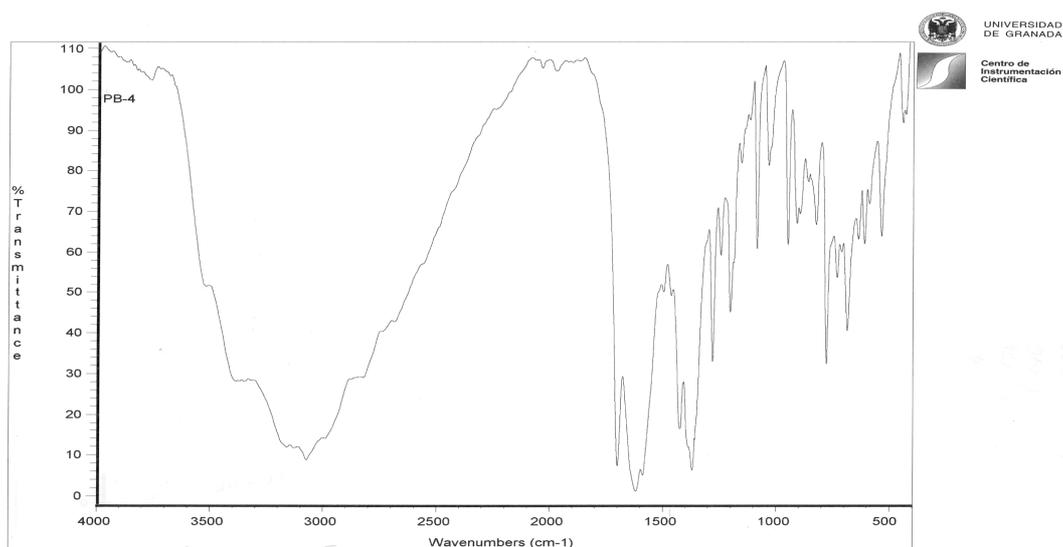


Figura RD14. Espectro IR de  $(\text{AdeH}_2)_2[\text{Cu}(\text{pdc})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (8).

El espectro electrónico del compuesto 8 se registró por la técnica de reflectancia difusa y se muestra en la figura RD15. La forma de este espectro dista mucho de ser comparable a la de compuestos de cobre(II) con entornos de coordinación octaédricos alargados o de tipo pirámide de base cuadrada distorsionada, que muestran una banda entre 12500 y 16000  $\text{cm}^{-1}$ , a veces acompañada de un hombro menos intenso entorno a 10000  $\text{cm}^{-1}$ . En el espectro electrónico del compuesto investigado se observan dos bandas con máxima absorción a 800 y a 1432 nm, que se corresponden con 12500 y 7000  $\text{cm}^{-1}$ , siendo la segunda significativamente más intensa que la otra. Este comportamiento espectral (ver pág. 678 en [95]) es indicativo de un entorno de coordinación octaédrico achatado para el cobre(II), en consonancia con la estructura establecida para el cromóforo  $\text{CuN}_2\text{O}_4$  en el anión bis-quelato  $[\text{Cu}(\text{pdc})_2]^{2-}$ .

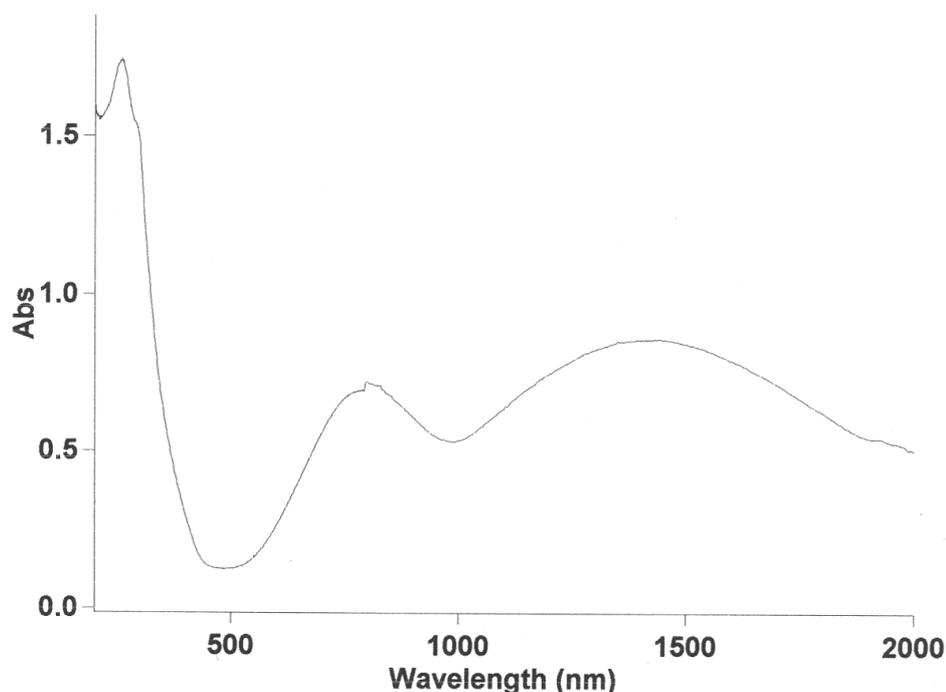


Figura RD15. Espectro electrónico de  $(\text{AdeH}_2)_2[\text{Cu}(\text{pdc})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (8).

La figura RD16 reproduce el espectro RSE de un muestra policristalina del compuesto 8, que es de tipo axial “invertido”, con  $g_{\perp} = 2.25 > g_{\parallel} = 2.027$ , siendo significativo el que este último valor resulte inferior a 2.03 y bastante a próximo a 2.00. Este comportamiento espectral constituye una clara indicación de que el entorno de coordinación del cobre(II) es de tipo octaédrico achatado, con un estado fundamental  $d_z^2$ , y además con una estructura del cristal en la que los ejes moleculares locales más próximos se disponen perpendiculares entre sí. La formación de cadenas de pares de bases, que se suceden en escalera (según se ha establecido en el estudio cristalográfico) y su asociación por enlaces de hidrógeno con los aniones bis-quelato  $[\text{Cu}(\text{pdc})_2]^{2-}$  favorecen la disposición perpendicular de los ejes moleculares locales de átomos de cobre(II) en la red cristalina del compuesto. No se observa estructura hiperfina en este espectro, a pesar de que la separación mínima entre átomos de cobre(II) es de  $7.87(1) \text{ \AA}$ .

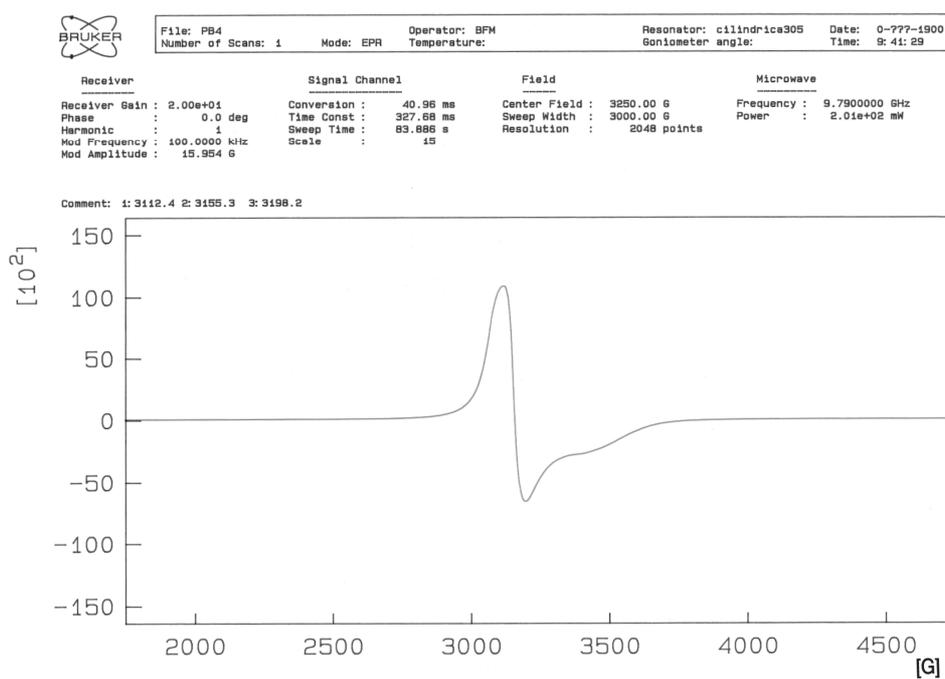


Figura RD16. Espectro de RSE de  $(\text{AdeH}_2)_2[\text{Cu}(\text{pdc})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (8) a temperatura ambiente.

### III.1.3. Sales de 2,6-diaminopurinio(1+) y $[M^{II}(\text{pdc})_2]^{2-}$ .

Con conocimiento de las series isoestructurales de sales de imidazolio(1+) descritas por MacDonald y colaboradores [26], a las que se suman las sales de bencimidazolio(1+) y adeninio(1+) con aniones  $[M^{II}(\text{pdc})_2]^{2-}$ , descritas más arriba, nos planteamos investigar la posibilidad de obtener nuevas series isoestructurales análogas. En este sentido, y hasta la fecha, hemos preparado dos nuevos compuestos que tienen en común contener como catión acompañante al ion 2,6-diaminopurinio(1+) y responder a una fórmula general  $(\text{H}_2\text{dap})_2[M^{II}(\text{pdc})_2]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ , con  $M = \text{Cu}$  o  $\text{Co}$ . El conocimiento que se tiene, por el momento, de ambos compuestos, es bastante desigual en lo relativo a la caracterización de sus propiedades, aunque la disponibilidad de sus estructuras cristalinas es lo suficientemente reveladora como para apuntar a un panorama bastante esclarecedor.

#### a) $(\text{H}_2\text{dap})_2[\text{Cu}^{II}(\text{pdc})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (compuesto 10)

Este compuesto cristaliza en el sistema triclinico, grupo espacial P-1, y su estructura, con datos tomados a 298(2)K ha sido afinada hasta un valor final  $R1 = 0.061$ . La celda unidad contiene dos unidades asimétricas del compuesto. Se trata de una sal tetrahidrato donde cada anión  $[\text{Cu}(\text{pdc})_2]^{2-}$  se acompaña de dos cationes no equivalentes,  $\text{H}_2\text{dap}(1)^+$  y  $\text{H}_2\text{dap}(2)^+$ , además de las correspondientes cuatro moléculas de agua de hidratación (figura RD17). El anión complejo tiene una estructura de octaedro achatado distorsionado, tipo 2+2+2, donde las distancias más cortas corresponden a los enlaces Cu1-N1 y Cu1-N13 con los ligandos pdc-1 y pdc-2, de 1.919(3) y 1.985(2) Å, respectivamente. El ligando pdc-1 forma dos enlaces Cu-O(carboxilato) con distancias muy próximas a 2.17 Å mientras que el ligando pdc-2 origina dos enlaces Cu-O(carboxilato) con distancias próximas a 2.30 Å.

El estudio de las interacciones inter-moleculares, en este cristal, revela una abundancia de enlaces de hidrógeno (ver tabla RD7), de la que se deduce la presencia de dos cationes no equivalentes,  $\text{H}_2\text{dap}(1)^+$  y  $\text{H}_2\text{dap}(2)^+$ . Estos cationes tienen en común la situación de sus “dos protones disociables” sobre los nitrógenos N3 y N7, sin representar tautómeros diferentes, como en las sales análogas de adeninio.

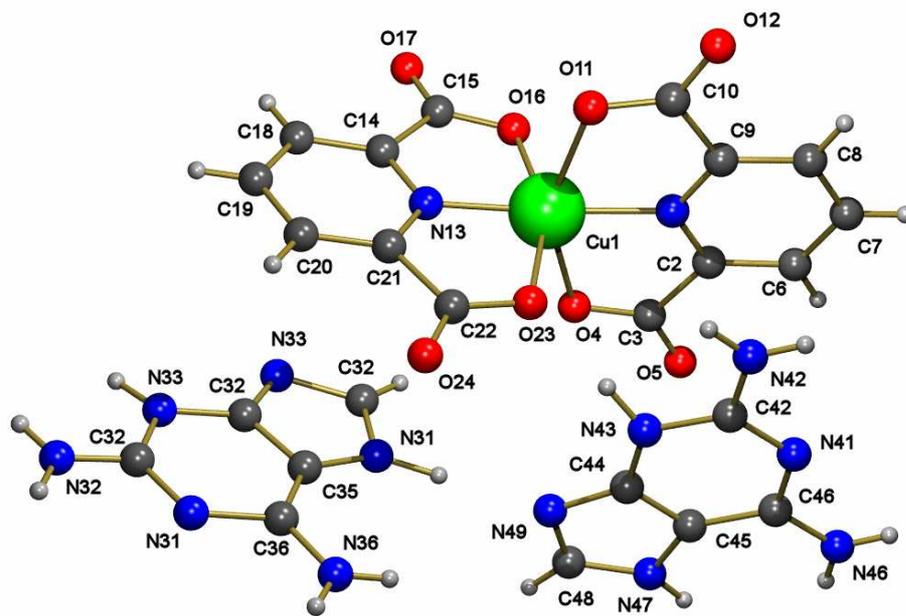
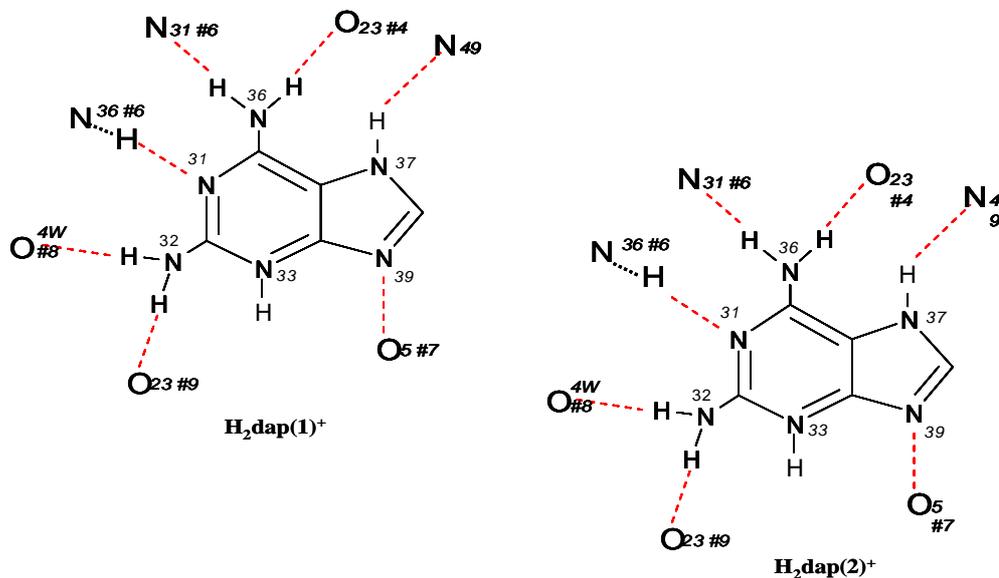


Figura RD17 Estructura de la sal  $(\text{H}_2\text{dap})_2[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pdc})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

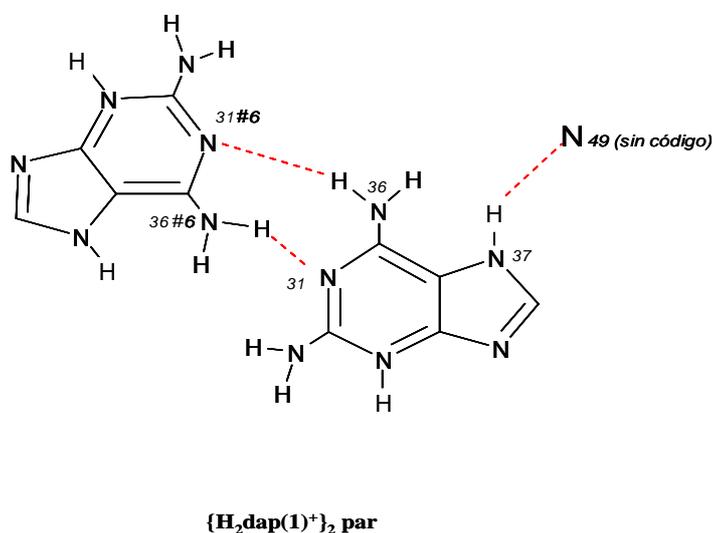
Tabla RD7. Enlaces de hidrógeno en el cristal de la sal  
(H<sub>2</sub>dap)<sub>2</sub>[Cu<sup>II</sup>(pdc)<sub>2</sub>] $\cdot$ 4H<sub>2</sub>O

Table 3. Hydrogen bonds for C364 [Å and °].				
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(4W)-H(4WB)...O(1W)#10.98	2.02	2.734(6)	127.9	
O(4W)-H(4WA)...O(3W)#20.85	2.14	2.840(7)	139.6	
O(3W)-H(3WB)...O(2W) 0.85	1.93	2.768(6)	171.2	
O(3W)-H(3WA)...O(4)#3 0.85	2.03	2.828(5)	155.5	
O(2W)-H(2WB)...O(12) 0.93	1.92	2.844(5)	169.2	
O(2W)-H(2WA)...O(24)#40.85	1.91	2.760(5)	175.6	
O(1W)-H(1WB)...O(24)#40.85	2.17	3.017(5)	179.7	
O(1W)-H(1WA)...O(16)#30.85	1.92	2.772(5)	179.6	
N(47)-H(47)...O(17)#5 0.94	1.79	2.709(4)	165.5	
N(46)-H(46B)...O(17)#5 0.86	2.09	2.922(5)	163.6	
N(46)-H(46A)...O(4W) 0.86	2.22	3.011(5)	152.1	
N(43)-H(43)...O(11) 0.95	1.78	2.722(4)	169.6	
N(42)-H(42B)...O(4W)#2 0.86	2.28	2.946(5)	134.5	
N(42)-H(42A)...N(41)#2 0.86	2.19	3.047(5)	171.7	
N(37)-H(37)...N(49) 1.04	1.87	2.911(5)	179.6	
N(36)-H(36B)...N(31)#6 0.86	2.19	3.036(6)	169.5	
N(36)-H(36A)...O(23)#4 0.86	2.08	2.786(4)	138.3	
N(33)-H(33)...O(5)#7 1.03	1.74	2.744(5)	162.4	
N(32)-H(32B)...O(4W)#8 0.86	2.18	2.919(6)	143.3	
N(32)-H(32A)...O(23)#9 0.86	2.34	3.157(5)	159.6	
Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:				
#1 -x+2,-y+1,-z+1 #2 -x+1,-y+1,-z+1 #3 x,y-1,z				
#4 x+1,y,z #5 -x+2,-y+2,-z+1 #6 -x+2,-y+1,-z				
#7 -x+1,-y+2,-z #8 x,y,z-1 #9 -x+1,-y+1,-z				

Presumiblemente, esto conlleva la tautomería en la base Hdap de un protón desde N9 a N7 y la protonación “adicional” en N3. Ambos pares homo-catiónicos,  $\{\text{H}_2\text{dap}(1)^+\}_2$  y  $\{\text{H}_2\text{dap}(2)^+\}_2$ , se construyen utilizando N1 como aceptor y un enlace N6-H o N2-H como dador, respectivamente:



Los  $\text{H}^+$  están en N7 y N3 y las asociaciones de los pares se hacen usando N1 aceptor pero N6-H o N2-H como dador, en los pares 1 y 2 respectivamente



Por razones de simetría, los referidos pares disponen sus bases de forma coplanar. Además, las bases del par  $\{\text{H}_2\text{dap}(1)^+\}_2$  usan sus enlaces N7-H para asociarse, a uno y otro lado, con bases  $\text{H}_2\text{dap}(2)^+$ , mediante puentes tipo N37-H37...N49 (ver tabla RD7), lo que representa la asociación de los referidos pares de bases “en escaleras” (figura RD18), similares la las referidas para la serie isoestructural de sales

de adeninio(1+). El ángulo dihedro definido entre los planos de pares  $\{\text{H}_2\text{dap}(1)^+\}_2$  y  $\{\text{H}_2\text{dap}(2)^+\}_2$  sucesivos de una misma escalera es de  $80.8^\circ$ , lo que representa su disposición casi perpendicular.

El cristal se construye alojando los aniones y las moléculas de agua en los huecos dejados por las “escaleras de cationes”, con la construcción de una red 3D de abundantes enlaces de hidrógeno, entre los que cabe notar una interacción “bifurcada” con el “doble aceptor” carboxilato no coordinado O17#5 ( $\#5=-x+2, -y+2, -z+1$ ). El análisis de las posibles interacciones- $\pi,\pi$ , en este compuesto, revela que, la única interacción significativa de este tipo, representa el apilamiento entre el anillo aromático del ligando pdc-1 y el anillo de cinco átomos del ligando  $\text{H}_2\text{dap}(1)^+$ , con los siguientes parámetros:  $d_{c-c}=3,78 \text{ \AA}$ ,  $d_{\pi,\pi} \sim 3,4 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 5,7^\circ$  y  $\beta$  ó  $\gamma = 28,5$  ó  $24,8^\circ$ . Los elevados valores de los ángulos de deslizamiento, entre los anillos implicados, revelan que se trata de una interacción bastante débil, por lo que no parece ser significativa en la construcción del cristal. En consecuencia, la estabilidad de este compuesto debe asociarse esencialmente a la red 3D de enlaces de hidrógeno.

En resumidas cuentas, la estructura de la sal  $(\text{Hdap})_2[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pdc})_2]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  guarda una estrecha relación estructural con la antes descrita para  $(\text{H}_2\text{ade})_2[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pdc})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y sus análogos isoestructurales, aunque con la notable diferencia que la existencia de dos tautómeros de catión  $\text{H}_2\text{ade}^+$  no se observa para el catión  $\text{H}_2\text{dap}$  en dicha sal de Cu(II).

Entre las propiedades características de este compuesto, cabe destacar la presencia de dos picos a  $3147$  y  $3115 \text{ cm}^{-1}$  debidos a modos de tensión  $\nu(\text{N-H})$  en el espectro IR, la estabilidad térmica moderada que, en corriente de aire seco, conduce a una fórmula-TG  $(\text{Hdap})_2[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pdc})_2]\cdot 2.4\text{H}_2\text{O}$ , con pérdida de  $2.4 \text{ H}_2\text{O}$  entre  $50$  y  $175 \text{ }^\circ\text{C}$  (exp.  $5.855\%$ , calc.  $5.848\%$ ). El espectro electrónico con dos bandas de desigual intensidad a  $12440$  y  $7365 \text{ cm}^{-1}$ , ésta segunda más intensa y el espectro RSE de tipo axial “invertido”, con  $g_{//} 2.02 < 2.03 \ll g_{\perp} 2.23$ .

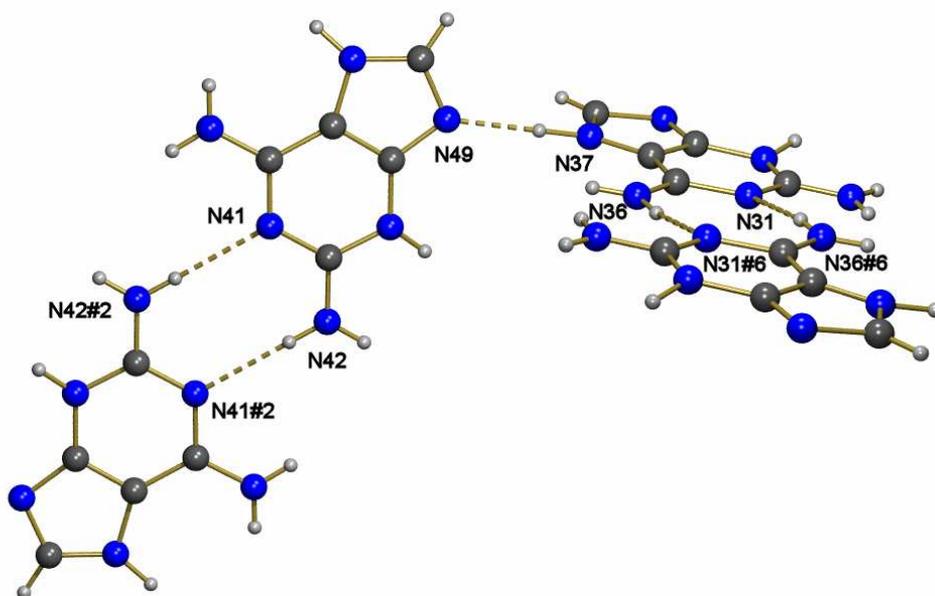


Figura RD18. Escalera de pares de bases en el cristal de  $(\text{H}_2\text{dap})_2[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pdc})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

b)  $\text{H}_2\text{dap})_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{pdc})_2]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (compuesto 11)

Poco antes de escribir estas líneas, pudimos disponer de la estructura cristalina de este nuevo compuesto. Su espectro infrarrojo mostraba apreciables diferencias con la del compuesto análogo de Cu(II) y los resultados estructurales confirmaron que, a pesar de que ambos cristalizan en el sistema triclinico, grupo espacial P-1, no son isoestructurales. La unidad asimétrica de  $(\text{H}_2\text{dap})_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{pdc})_2]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  se muestra en la figura RD19. Contiene un anión bis-quelato, dos cationes no equivalentes ( $\text{H}_2\text{dap}(1)^+$  y  $\text{H}_2\text{dap}(2)^+$ ) y seis moléculas de agua. Las diferencias entre las sales derivadas de Cu(II) y de Co(II) se aprecian, también, en los parámetros de las correspondientes celdas unidad, en la coordinación del metal (que, para el compuesto de cobalto(II), es tipo 2+1+2+1) y, sobre todo, en las interacciones moleculares por enlaces de hidrógeno (tabla RD8 ) en donde puede apreciarse, para la sal de Co(II), una única interacción “directa” entre bases,  $\text{N}32\text{-H}32\text{A}\cdots\text{N}31\#1(\#1=-x+1, -y+1, -z+1)$ , que asocia, por pares, dos bases  $\text{H}_2\text{dap}(1)^+$  de unidades asimétricas diferentes (figura RD20-a). El cristal consiste en una red 3D de enlaces de hidrógeno (tabla RD8), donde no existen interacciones- $\pi,\pi$  entre anillos aromáticos. Además de los pares de cationes  $\{\text{H}_2\text{dap}(1)^+\}_2$ , también las bases  $\text{H}_2\text{dap}(2)^+$  se asocian por pares, pero con enlaces de hidrógeno establecidos mediante las correspondientes moléculas de agua tipo O2W (figura RD 20-b).

El estado actual de nuestros conocimientos establece que, en contra de lo esperado, las sales de 2,6-diaminopurinio y aniones  $[\text{M}^{\text{II}}(\text{pdc})_2]^{2-}$  con  $\text{M} = \text{Co}$  o  $\text{Cu}$  no responden a una misma hidratación, ni son isoestructurales.

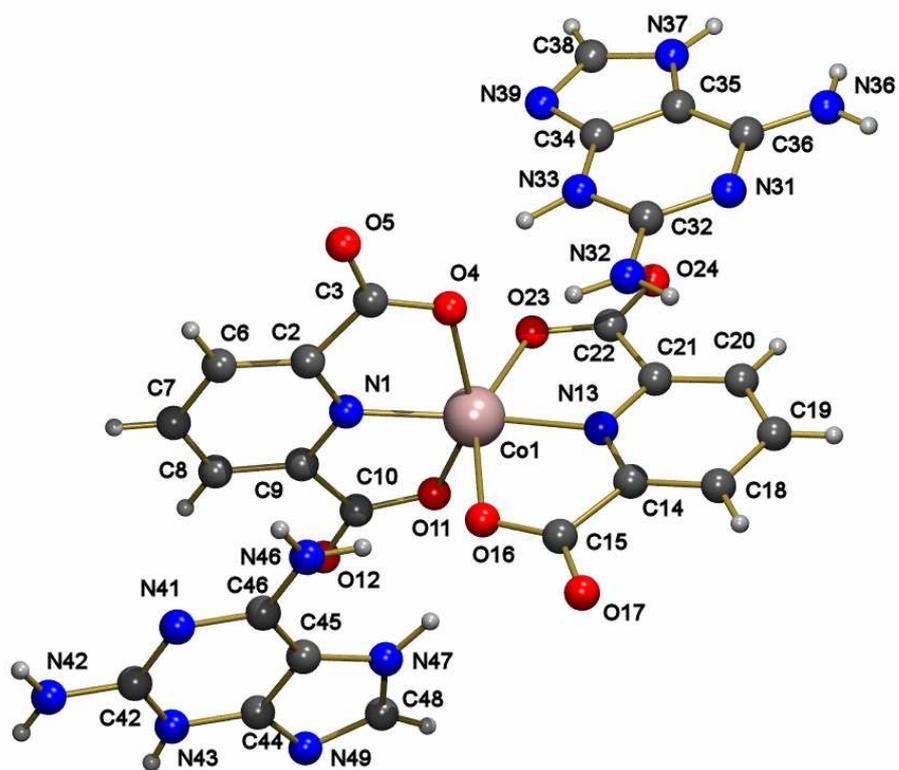


Figura RD19. Unidad asimétrica del cristal de  $(\text{H}_2\text{dap})_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{pdc})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Tabla RD8. Enlaces de hidrógeno en el cristal de la sal  
(H<sub>2</sub>dap)<sub>2</sub>[Co<sup>II</sup>(pdc)<sub>2</sub>].6H<sub>2</sub>O.

Table 3. Hydrogen bonds for c384 [Å and °].				
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(32)-H(32A)...N(31)#1	0.86	2.19	3.030(3)	167.0
N(32)-H(32B)...O(4W)	0.86	2.22	2.882(3)	133.2
N(32)-H(32B)...O(4)	0.86	2.44	3.102(3)	134.6
N(33)-H(33)...O(4)	0.97	1.79	2.718(2)	158.3
N(36)-H(36A)...O(4W)#1	0.86	2.04	2.865(3)	160.0
N(36)-H(36B)...O(24)#2	0.86	2.19	3.016(3)	162.1
N(37)-H(37)...O(24)#2	0.89	1.85	2.702(3)	158.4
N(42)-H(42A)...O(2W)#3	0.86	2.67	3.329(3)	134.1
N(42)-H(42B)...O(5)#3	0.86	2.00	2.786(3)	150.8
N(43)-H(43)...O(2W)#3	0.79	1.91	2.672(3)	161.3
N(46)-H(46A)...O(5W)	0.86	2.37	3.054(3)	136.3
N(46)-H(46B)...O(16)	0.86	2.18	3.000(3)	160.4
N(47)-H(47)...O(16)	0.97	1.94	2.867(3)	158.6
O(1W)-H(1WA)...O(17)#40.90		1.84	2.716(3)	163.8
O(1W)-H(1WB)...O(5)	0.94	1.91	2.826(3)	165.0
O(2W)-H(2WA)...N(49)#50.92		1.92	2.830(3)	168.6
O(2W)-H(2WB)...O(6W)#10.97		1.85	2.753(3)	153.8
O(3W)-H(3WA)...O(1W)	0.90	1.92	2.808(3)	172.5
O(3W)-H(3WB)...O(11)#60.96		1.85	2.778(3)	161.9
O(4W)-H(4WA)...O(5W)	0.81	2.11	2.909(3)	165.6
O(4W)-H(4WB)...O(3W)	0.92	1.85	2.769(3)	178.2
O(5W)-H(5WA)...O(12)#60.93		1.99	2.917(3)	173.4
O(5W)-H(5WB)...O(6W)#71.08		1.91	2.919(3)	154.0
O(6W)-H(6WA)...O(23)#80.88		1.89	2.773(3)	174.4
O(6W)-H(6WB)...O(1W)#10.96		1.90	2.842(3)	166.8
Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:				
#1 -x+1,-y+1,-z+1 #2 -x+2,-y,-z+1 #3 -x+1,-y+1,-z				
#4 x+1,y,z #5 x+1,y+1,z #6 x,y+1,z #7 -x,-y+1,-z+1				
#8 -x+1,-y,-z+1				

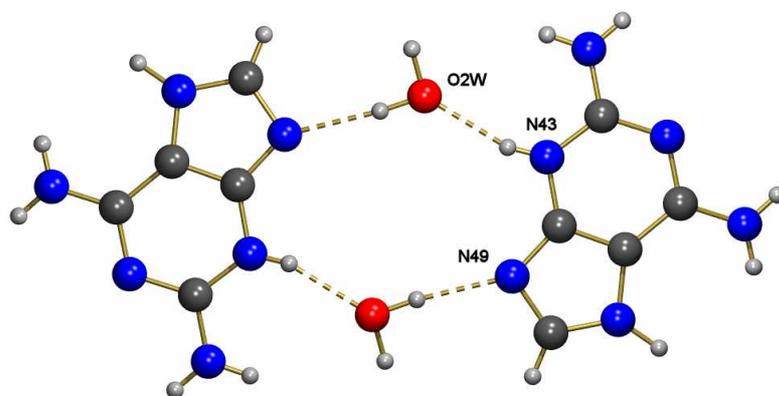
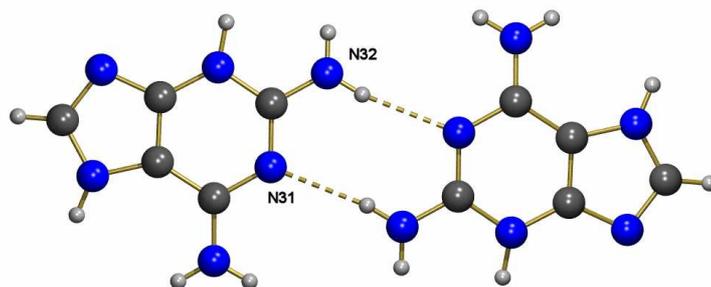
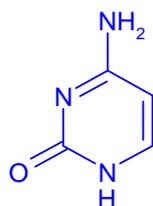


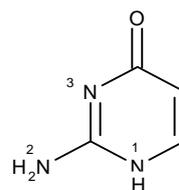
Figura RD20. a) Par de bases  $\{\text{H}_2\text{dap}(1)^+\}_2$  en  $(\text{H}_2\text{dap})_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{pdc})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . b) Par de bases  $\{\text{H}_2\text{dap}(2)^+\}_2$  con enlaces de hidrógeno establecidos mediante moléculas de agua en  $(\text{H}_2\text{dap})_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{pdc})_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

### III.1.4. Sales de citosinio(1+) e isocitosinio(1+) y $[M^{II}(pdc)_2]^{2-}$ .

Una alternativa a la obtención de sales de aniones  $[M^{II}(pdc)_2]^{2-}$  con cationes tipo purinio(1+) puede ser la preparación de compuestos de “esfera externa” análogos conteniendo cationes tipo pirimidinio(1+). En este orden de cosas, se tienen evidencias estructurales de derivados de Cu(II) conteniendo citosina en sus tres posibles formas, aniónica ( $cyt^-$ ), neutra (Hcyt) y catiónica ( $H_2cyt^+$ ). Más aún, determinaciones estructurales de sales con el catión citosinio(1+) han puesto de manifiesto, que el protón adicional puede encontrarse unido al nitrógeno heterocíclico N3 en  $H_2cyt(N3)^+$  [78] o al nitrógeno del grupo amino hexocíclico en  $H_2cyt(N4)^+$ :



Citosina  
(Hcyt)



Isocitosina  
(Hicyt)

Con conocimiento de los antecedentes y de los resultados más arriba apuntados, se han obtenido tres nuevos compuestos de “esfera externa” que se describen a continuación.



La estructura de este compuesto se ha investigado a temperatura ambiente, afinándose hasta  $R1 = 0.040$ . Cristaliza en el sistema monoclinico grupo espacial  $P2_1/c$ . Su unidad asimétrica contiene el catión  $H_2cyt(N3)^+$  y el anión  $[Cu^{II}(pdc)(Hpdc)]^-$ ,

además de cuatro moléculas de agua (figura RD21). El átomo de Cu(II) presenta un entorno tipo 4+1+1, aunque algo distorsionado. Es interesante notar que el anión Hpdc<sup>-</sup> produce distancias metal-ligando más largas y que sus correspondientes enlaces Cu-O(carboxi) son particularmente desiguales, resultando más corta la unión Cu-O(carboxilato, 2.283(2) Å) que el enlace Cu-O(carboxílico, 2.420(2) Å). En contraste, el ligando pdc<sup>2-</sup> es responsable del enlace coordinado más corto (Cu-N, 1.903(2) Å) y de dos uniones Cu-O(carboxilato) prácticamente iguales (2.040(2) y 2.048(2) Å). En otras palabras esta situación representa que los tres dadores del ligando pdc<sup>2-</sup> y el N(piridínico) de (Hpdc)<sup>-</sup> constituyen los cuatro dadores más próximos al metal, formado enlaces de aproximadamente 2 Å, mientras que los grupos carboxilato y carboxílico del quelante parcialmente protonado forman los desiguales enlaces *trans*-apicales.

Este cristal contiene cadenas de aniones [Cu<sup>II</sup>(pdc)(Hpdc)]<sup>-</sup> (figura RD22) asociadas por enlaces de hidrógeno O26-H26...O18#4 (2.568(2), 170.1°, #4=-x+1/2, y+1/2, -z+1/2) que resultan ser los más cortos de los puentes de hidrógeno establecidos en él (tabla RD9). Las referidas cadenas se asocian con una moderada interacción- $\pi,\pi$  entre anillos piridínicos de ligandos (pdc)<sup>2-</sup> y (Hpdc)<sup>-</sup> pertenecientes a cadenas adyacentes, de modo que se generan macroestructuras 2D laminares (figura RD23). Los parámetros de la referida interacción- $\pi,\pi$  son:  $d_{c-c}=3.81$  Å,  $d_{\pi,\pi} \sim 3,5$  Å,  $\alpha = 15,3^\circ$  y  $\beta$  ó  $\gamma = 15,3$  ó  $30,6^\circ$ . Estas macroestructuras laminares se conectan con los cationes por enlaces de hidrógeno, generando canales donde se alojan las moléculas de agua (figura RD24-a y - b). En su conjunto, el cristal implica una red 3D, estabilizada por enlaces de hidrógeno.

El espectro IR de este compuesto es muy rico en bandas, sobre todo por debajo de 2000 cm<sup>-1</sup> y en particular muestra dos bandas  $\nu(\text{C}=\text{O})$  a 1722 cm<sup>-1</sup> y 1696 cm<sup>-1</sup> debidas al modo de tensión referido del grupo carbonílico en el grupo carboxílico del ligando (Hpdc)<sup>-</sup> y en el catión H<sub>2</sub>cyt<sup>+</sup>, respectivamente. El espectro electrónico muestra una banda con máxima absorción a 13260 cm<sup>-1</sup> y un hombro a 9570 cm<sup>-1</sup> acorde con el entorno tipo 4+1+ del Cu(II). El espectro RSE es de tipo invertido con  $g_{\perp} 2.21 > g_{\parallel} 2.05 > 2.03$ . El análisis termogravimétrico muestra tres etapas. La primera, entre 70 y 135 °C, corresponde a la pérdida de 3.6 moléculas de agua. Las dos restantes, entre 270 y 450 °C, producen CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y estos gases más CO y óxidos de nitrógeno (N<sub>2</sub>O, NO<sub>2</sub> y NO) para dejar un residuo de CuO a 465 °C (exp. 13.295, calc. 13.913%) .

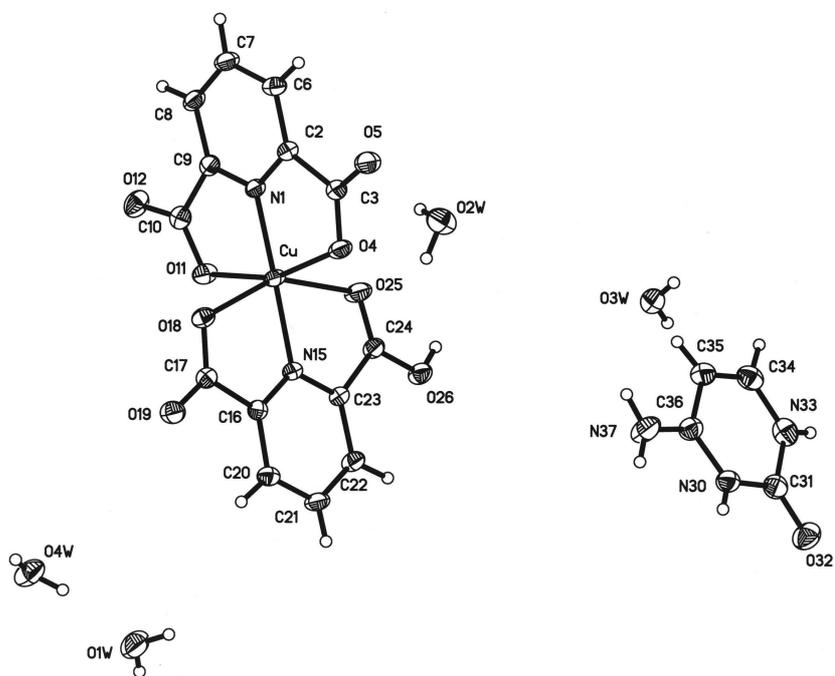


Figura RD21. Estructura de  $(\text{H}_2\text{cyt})[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pdc})(\text{Hpdc})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

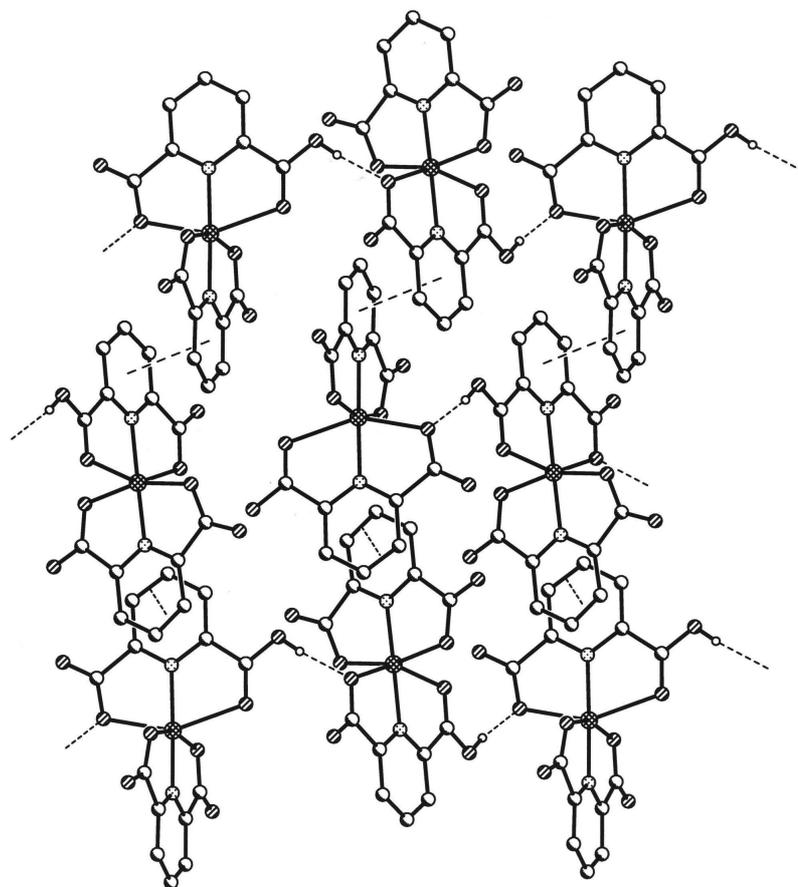


Figura RD22. Cadena de aniones  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pdc})(\text{Hpdc})]^-$  en el cristal de  $(\text{H}_2\text{cyt})[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pdc})(\text{Hpdc})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Tabla RD9. Enlaces de hidrógeno en el cristal de (H<sub>2</sub>cyt)[Cu<sup>II</sup>(pdc)(Hpdc)]·4H<sub>2</sub>O.

Distancias de enlaces de hidrógeno del compuesto 12 (c-224)			
H-Donor especie	D-H...A	d(D...A) (Å)	<(DHA) (°)
Hpdc <sup>-</sup>	O(26)-H(26)...O(18)#4	2.568(2)	170.1
N3cytH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	N(30)-H(30)...O(4W)#1	2.678(3)	174.3
	N(33)-H(33)...O(2W)#3	2.779(3)	157.0
	N(37)-H(37B)...O(3W)#3	2.844(3)	169.2
	N(37)-H(37A)...O(19)#9	2.973(3)	143.2
Water-1	O(1W)-H(1WA)...O(5)#5	2.796(3)	169(4)
	O(1W)-H(1WB)...O(3W)#7		2.755(3) 172
Water-2	O(2W)-H(2WB)...O(5)	2.789(3)	171(3)
	O(2W)-H(2WA)...O(11)#8		2.834(3) 160
Water-3	O(3W)-H(3WB)...O(12)#2	2.691(3)	163
	O(3W)-H(3WA)...O(32)#10	2.770(3)	160
Water-4	O(4W)-H(4WA)...O(1W)	2.670(3)	166(3)
	O(4W)-H(4WB)...O(19)#6		2.785(3) 16
Symmetry transformations to generate equivalent atoms:			
#1 x,y,z+1, #2 x,y-1,z+1, #3 -x+1/2,y+1/2,-z+3/2, #4 -x+1/2,y+1/2,-z+1/2, #5 x+1,y,z , #6 -x+1,-y+1,-z ,			
#7 x+1/2,-y+1/2,z-1/2, #8 -x+1/2,y-1/2,-z+1/2, #9 -x+1,-y+1,-z+1, #10 -x+1,-y+1,-z+2.			

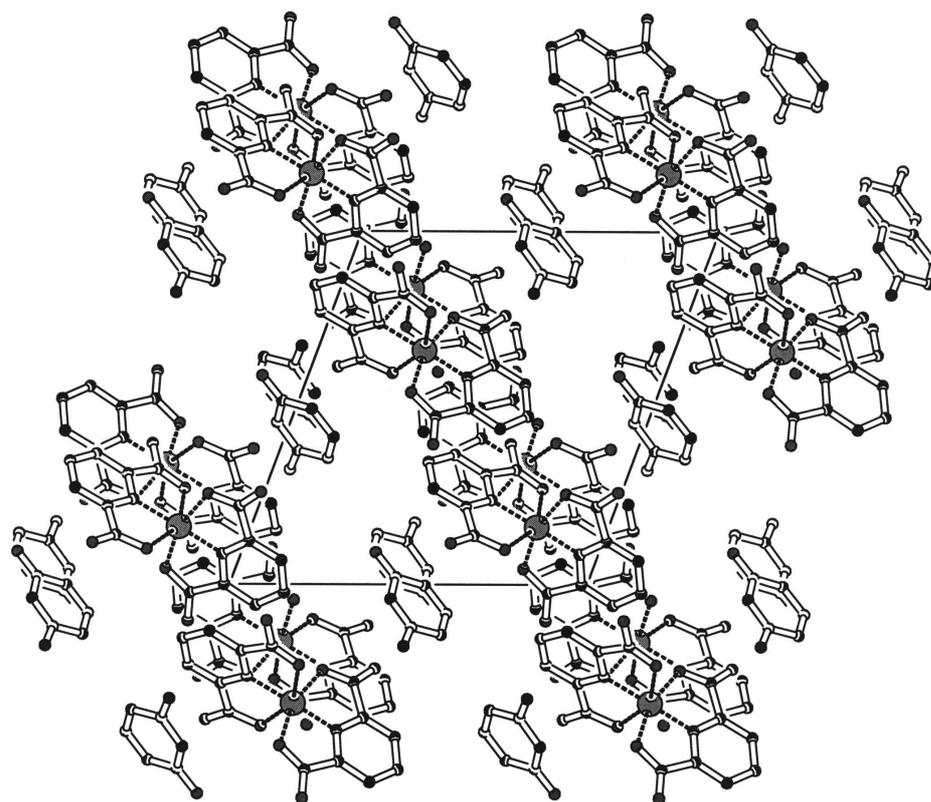


Figura RD23. Estructura laminar en  $(\text{H}_2\text{cyt})[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pdc})(\text{Hpdc})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

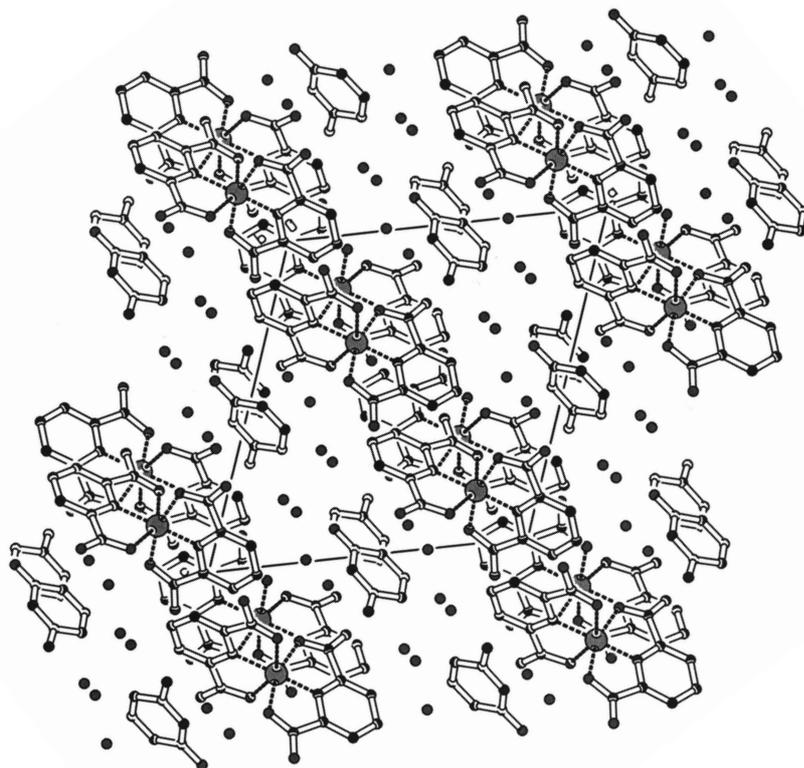
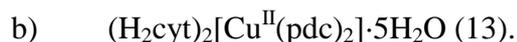


Figura RD24. donde se alojan las moléculas de agua no coordinada en el cristal de  $(\text{H}_2\text{cyt})[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pdc})(\text{Hpdc})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$



Por su apreciable inestabilidad térmica (*vide infra*) el cristal de este compuesto se investigó a 100(2) K. Pertenece al sistema triclinico, grupo espacial P-1. Su estructura se refinó hasta  $R1 = 0.0228$ . La unidad asimétrica contiene un anión  $[\text{Cu}(\text{pdc})_2]^{2-}$ , dos cationes  $\text{H}_2\text{cyt}^+$  y cinco moléculas de agua. Los cationes contienen el protón “adicional” sobre N3. En el anión, el entorno del metal es octaédrico, asimétricamente alargado, tipo 2+2+1+1, aunque con cuatro distancias más cortas próximas a 2 Å y dos distancias *trans*-apicales de 2.225 y 2.295(1) Å, que corresponden al mismo ligando pdc. Nótese que estas distancias *trans*-apicales difieren menos entre sí que la referidas para el compuesto  $(\text{H}_2\text{cyt})[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pdc})(\text{Hpdc})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . El cristal consiste en una red 3D estabilizada por abundantes enlaces de hidrógeno (tabla RD10). Además, los ligandos del anión complejo (pdc-1 y pdc-2) y los cationes acompañantes ( $\text{H}_2\text{cyt-1}$  y  $\text{H}_2\text{cyt-2}$ ) resultan ser no equivalentes, debido a que sólo los ligandos (pdc-1) ( $d_{\text{c-c}}=3.79$  Å,  $d_{\pi,\pi} \sim 3.43$  Å,  $\alpha = 0.00^\circ$  y  $\beta = \gamma = 25.20^\circ$ ) y los cationes  $\text{H}_2\text{cyt-1}$  ( $d_{\text{c-c}}=3.68$  Å,  $d_{\pi,\pi} \sim 3.32$  Å,  $\alpha = 0.00^\circ$  y  $\beta = \gamma = 25.24^\circ$ ) apilan sus anillos aromáticos por pares, mediante interacciones- $\pi,\pi$  que los dispone en paralelo (figura RD25).

La referida inestabilidad térmica de este compuesto pentahidrato hace que en corriente de aire seco, el compuesto pierda por completo el agua de hidratación, de modo que su curva termogravimétrica (figura RD26) muestra la estabilidad del compuesto anhidro, de fórmula  $(\text{H}_2\text{cyt})_2[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pdc})_2]$ , hasta 280°C. La descomposición pirolítica de esta sal anhidra en dos etapas produce  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y trazas de  $\text{CO}$  (1ª etapa) o estos gases más  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$  (2ª etapa) para dar un residuo de  $\text{CuO}$  a 550 °C (exp. 14.266%, calc. 12.872%). El espectro IR muestra la banda  $\nu(\text{C}=\text{O})$  del grupo carbonilo del catión  $\text{H}_2\text{cyt}^+$  a  $1698\text{ cm}^{-1}$  (pero no una banda, hacia  $1720\text{ cm}^{-1}$ , asignable al mismo modo de tensión y debida al cromóforo  $\text{C}=\text{O}$  de un grupo carboxílico).

Tabla R10. Enlaces de hidrógeno en el cristal de  $(\text{H}_2\text{cyt})_2[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pdc})_2]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .  
de  $(\text{H}_2\text{icyt})_2[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pdc})_2]$ .

Table 3. Hydrogen bonds for C317 [ $\text{\AA}$ and $^\circ$ ].				
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	$\angle(\text{DHA})$
N(25)-H(25)...O(4W)#1	0.86	1.90	2.7568(16)	176.1
N(28)-H(28)...O(3W)#2	0.88	1.93	2.7548(16)	154.9
N(32)-H(32A)...O(17)#3	0.88	1.97	2.8088(16)	159.8
N(32)-H(32B)...O(11)	0.88	1.93	2.7838(16)	164.6
N(33)-H(33)...O(1W)	0.88	1.83	2.6970(16)	168.9
N(36)-H(36)...O(12)#4	0.88	1.92	2.8024(16)	176.0
N(40)-H(40A)...O(27)#1	0.88	2.15	2.8751(17)	139.3
N(40)-H(40B)...O(5W)#5	0.88	1.92	2.7898(18)	168.2
O(1W)-H(1WA)...O(24)#10	0.84	2.02	2.7898(15)	152.2
O(1W)-H(1WB)...O(24)	0.85	1.91	2.7571(15)	176.3
O(2W)-H(2WA)...O(5)#2	0.84	1.95	2.7790(17)	168.7
O(2W)-H(2WB)...O(3W)#20	0.77	2.20	2.9405(17)	161.1
O(3W)-H(3WA)...O(4)	0.81	1.97	2.7226(15)	154.9
O(3W)-H(3WB)...O(27)#10	0.87	1.93	2.7881(15)	171.4
O(4W)-H(4WA)...O(17)#60	0.82	1.97	2.7408(15)	156.2
O(4W)-H(4WB)...O(12)#70	0.85	1.93	2.7616(15)	166.9
O(5W)-H(5WA)...O(5)#2	0.80	1.94	2.7378(16)	171.7
O(5W)-H(5WB)...O(2W)#80	0.91	1.89	2.7922(19)	171.9
Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:				
#1 -x+1,-y+1,-z #2 x-1,y,z #3 -x+2,-y,-z				
#4 -x+1,-y,-z+1 #5 -x+1,-y+1,-z+1 #6 x-1,y+1,z				
#7 x,y+1,z #8 -x,-y+1,-z+1				

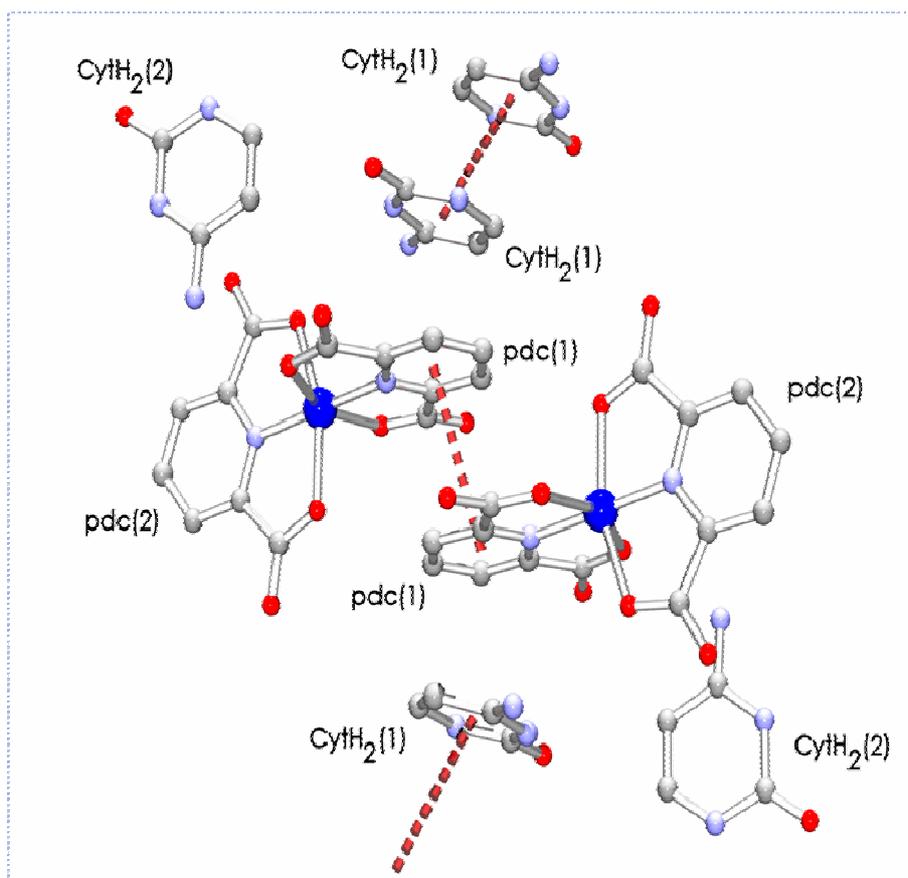


Figura RD25. Apilamientos de ligandos pdc-1 y de cationes H<sub>2</sub>cyt-1 en el cristal de (H<sub>2</sub>cyt)<sub>2</sub>[Cu<sup>II</sup>(pdc)<sub>2</sub>]·5H<sub>2</sub>O.

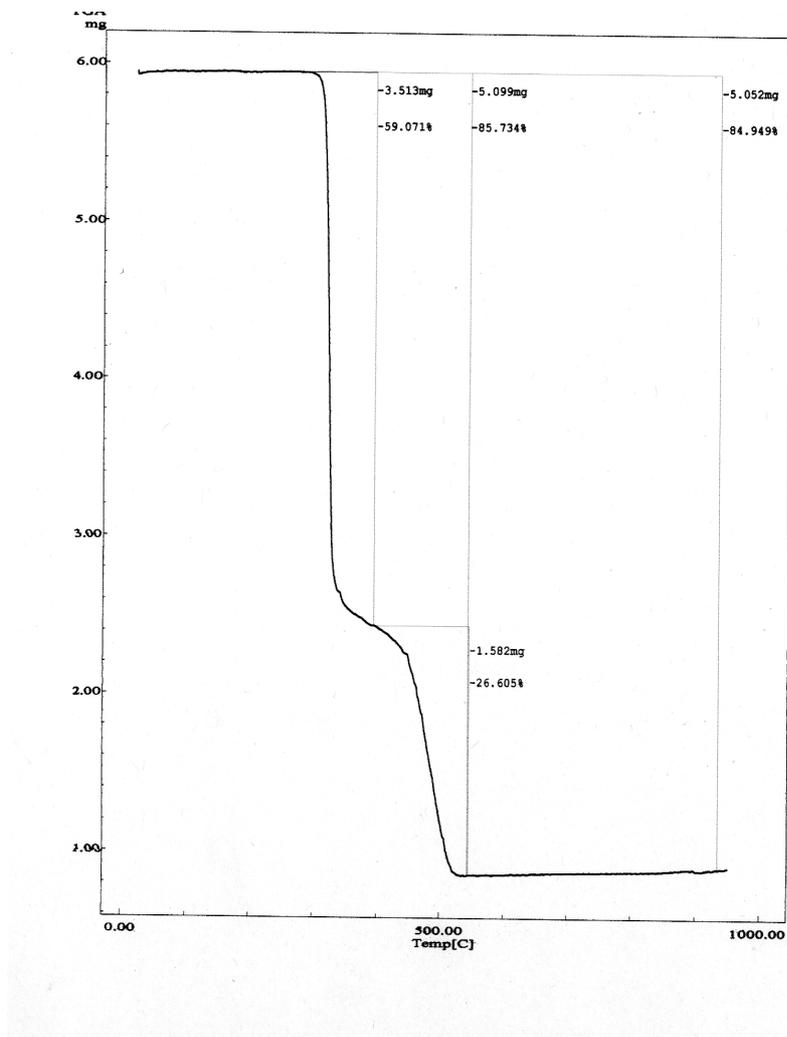


Figura RD26. Curva termogravimétrica de  $(\text{H}_2\text{cyt})_2[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pdc})_2]$ , tras perder el agua no coordinada por efecto de la corriente de aire seco.



La composición de este compuesto, carente de agua no coordinada, hace que su cristal sea térmicamente estable hasta unos 300°C, temperatura a la que inicia su pirólisis, en dos etapas, dando  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  o estos gases más óxidos de nitrógeno, para dejar un residuo de  $\text{CuO}$  hacia 550°C (exp.12.127%, calc. 12.872%). La referida estabilidad térmica permitió leer el cristal a temperatura ambiente. Pertenece al sistema monoclinico, grupo espacial  $\text{P}2_1/\text{c}$ . Su estructura fue afinada hasta  $\text{R}1=0.037$ . La unidad asimétrica contiene dos cationes isocitosinio, con el protón adicional sobre  $\text{N}3$  y no equivalentes entre sí ( $\text{H}_2\text{icyt-A}$  e  $\text{H}_2\text{icyt-B}$ ) además del anión bis-quelato  $\text{Cu}(\text{pdc})_2^{2-}$ , en el que también los ligandos no son equivalentes ( $\text{pdc-A}$  y  $\text{pdc-B}$ ) (figura RD27). El entorno de coordinación del cobre(II) en el anión es octaédrico y marcadamente asimétrico aproximándose a un tipo 2+1+1+1+1 ó, menos rigurosamente a un tipo 3+1+1+1. El cristal consiste en una compacta red 3D estabilizada por enlaces de hidrógeno (figura RD28) donde los enlaces N-H de sendos iones isocitosinio(1+) actúan como dadores de hidrógeno para aceptores O-carboxilato de los ligandos pdc (tabla RD11) En este cristal no existen interacciones- $\pi,\pi$  de apilamiento entre anillos aromáticos. Entre las propiedades de este compuesto cabe destacar, además de su comportamiento termogravimétrico, el espectro electrónico con una banda d,d que presenta una máxima absorción a  $12470 \text{ cm}^{-1}$  y otra con máxima absorción a  $7530 \text{ cm}^{-1}$  ambas solapadas así como un espectro electrónico de tipo rómbico con valores de  $g_1 2.31$ ,  $g_2 2.15$  y  $g_3 2.05$  (figura RD29).

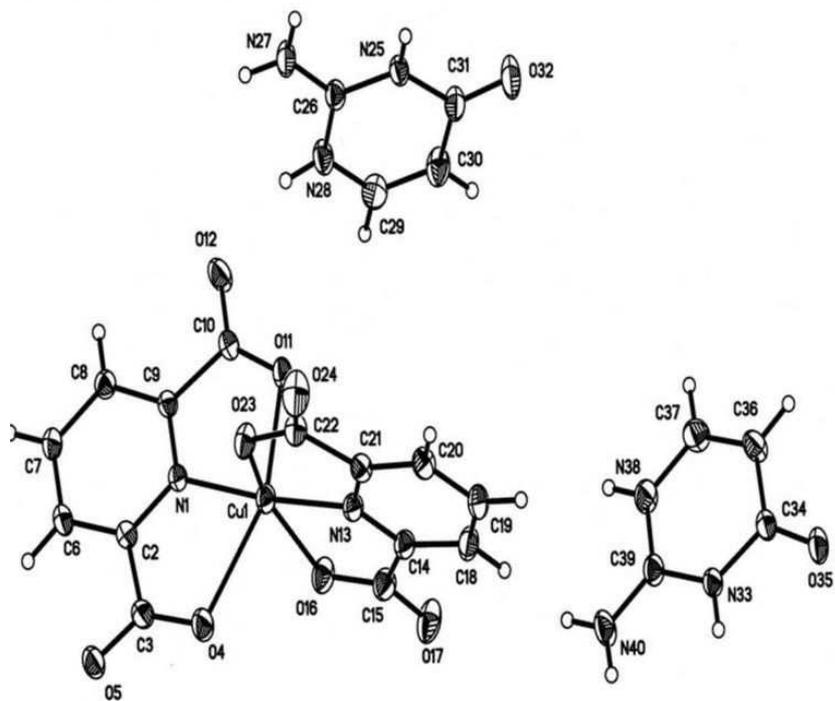


Figura RD 27. Unidad asimétrica de  $(\text{H}_2\text{icyt})_2[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pdc})_2]$ .

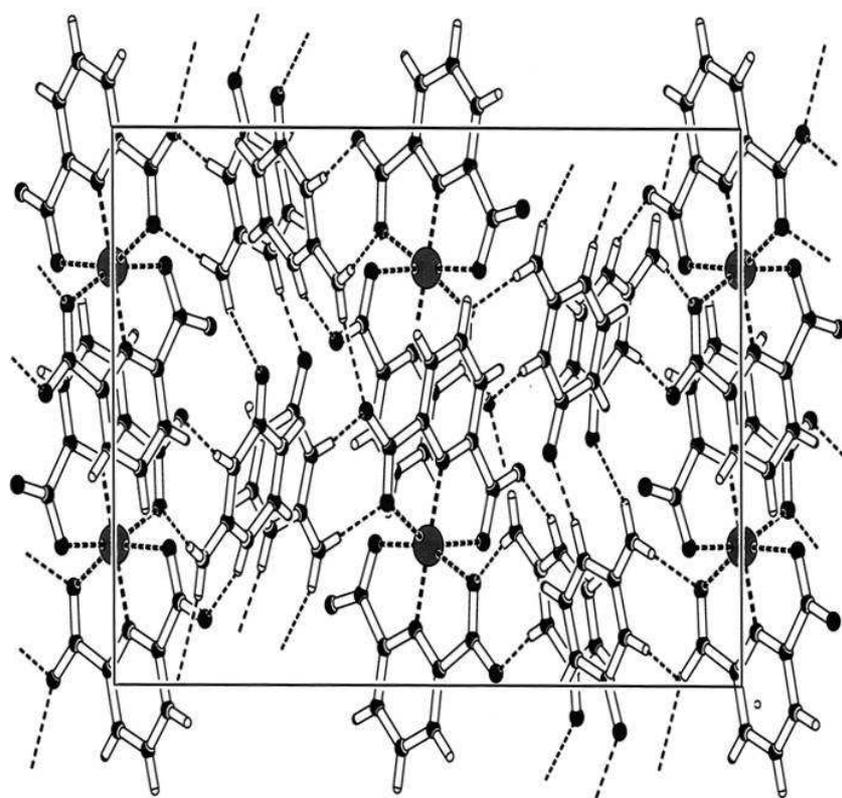


Figura RD 28 Red 3D de enlaces de hidrógeno en le cristal de de  $(\text{H}_2\text{icyt})_2[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pdc})_2]$ .

Tabla RD11. Enlaces de hidrógeno en el cristal de (H<sub>2</sub>icyt)<sub>2</sub>[Cu<sup>II</sup>(pdc)<sub>2</sub>].

Tabla 3. Distancias de enlaces de hidrógeno del compuesto 14 (c-272) [Å].				
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A) (°)Å	<(DHA) (°)
<i>N3ictH<sub>2</sub></i> * (A)				
N(25)-H(25)...O(17)#1	0.86(2)	1.80(2)	2.644(2)	167(2)
N(27)-H(27A)...O(5)#2	0.86	2.28	3.037(2)	147.2
N(27)-H(27B)...O(16)#1	0.86	2.03	2.883(2)	171.2
N(28)-H(28)...O(12)	0.82(3)	1.97(3)	2.741(2)	155(3)
<i>N3ictH<sub>2</sub></i> * (B)				
N(33)-H(33)...O(5)#3	0.88(3)	1.76(3)	2.638(2)	172(2)
N(38)-H(38)...O(35)#4	0.87(3)	1.82(3)	2.669(2)	165(2)
N(40)-H(40A)...O(4)#3	0.86	1.97	2.812(2)	167.7
N(40)-H(40B)...O(32)#5	0.86	2.56	3.177(2)	129.8
Symmetry transformations equivalent atoms:				
#1 x-1,y,z, #2 -x+1,-y,-z, #3 -x+2,-y,-z+1, #4 x,-y+1/2,z-1/2, #5 x+1,y,z.				

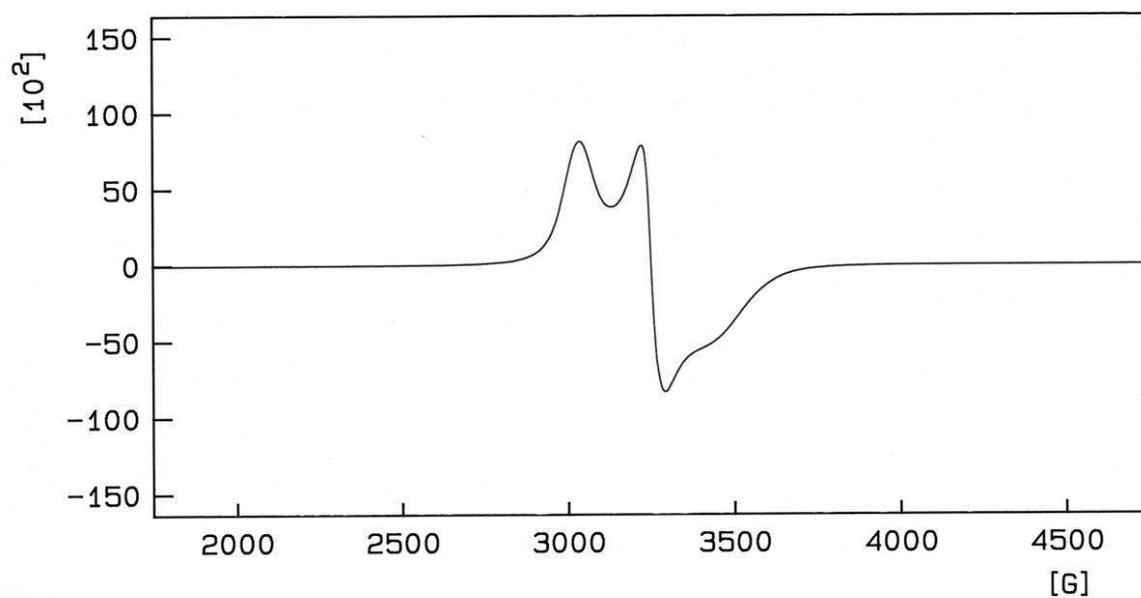


Figura RD 29 Espectro RSE de una muestra policristalina de  $(\text{H}_2\text{icyt})_2[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pdc})_2]$ .

### III.2. Compuestos ternarios con $M^{II}$ , pdc y adenina.

El carácter quelante tridentado del ligando pdc hace suponer que sus quelatos  $M^{II}(\text{pdc})$  pueden incorporar en la primera esfera de coordinación diversos ligandos auxiliares, como de hecho queda probado en las aportaciones previas a este estudio para distintos ligandos monodentados (imidazol, piridina y análogos), bidentados y tridentados. Sobre esta base estimamos oportuno las síntesis de compuestos ternarios con  $M^{II}$ , pdc y adenina. Los resultados disponibles, a este respecto, nos abocan a dos situaciones que, desde un punto de vista sistemático, conviene diferenciar. Por esta razón se presentan y discuten por una parte los compuestos ternarios de este tipo que contienen Cu(II) como centro metálico y por otra los compuestos análogos con Co(II) o Zn(II). En estas y otras combinaciones ternarias, incluidas en el presente estudio, se prestará particular atención al entorno de coordinación del metal y a las interacciones inter-ligandos, intra- y/o inter-moleculares como fuente de información, respectivamente, del “reconocimiento molecular” entre el quelato binario y el ligando auxiliar y/o entre el compuesto ternario, consigo mismo, para la construcción del cristal.

#### III.2.1. Compuestos con $\text{Cu}^{II}$ , pdc y adenina.

Desde un punto de vista anecdótico, interesa conocer que los primeros resultados obtenidos para el “sistema ternario”  $\text{Cu}^{II}/\text{pdc}/\text{Hade}$  permitieron la caracterización de un compuesto dinuclear y ternario conteniendo al ligando auxiliar como puente. Esfuerzos posteriores nos llevaron a la caracterización estructural de un complejo mononuclear donde el ligando auxiliar Hade actúa sólo como monodentado.

##### a) Con adenina monodentada.

El compuesto mononuclear responde a la fórmula  $[\text{Cu}(\text{pdc})(\text{Hade})(\text{H}_2\text{O})]$  (compuesto 15). Su caracterización estructural a 298(K) se afinó hasta  $R1 = 0.028$ . Se trata de un cristal triclinico, de grupo espacial P-1, con dos unidades complejas por

celda unidad ( $Z=2$ ). La unidad asimétrica que, por consiguiente, coincide con la molécula compleja se representa en la figura RD 30. De su observación se desprende que el Cu(II) adopta un entorno de pirámide de base cuadrada alargada o tipo 4+1. Los tres átomos dadores del quelante pdc y el dador N7 de la adenina definen el entorno basal, que se complementa con un ligando aqua apical/distal. A partir de los ángulos *trans*-basales  $\angle(\text{N-Cu-N}) = 166.71(7)^\circ$  y  $\angle(\text{O-Cu-O}) = 160.40(6)^\circ$ , se estima un valor porcentual del parámetro de Addison  $\tau = 100(\theta - \phi)/60 = 10.52\%$  para la distorsión del entorno piramidal hacia la bipirámide trigonal. Otros pormenores relativos a este entorno de coordinación son que la distancia del enlace Cu-N7(Hade) 1.984(2) Å no es el más corto de entre los enlaces formados por los cuatro dadores más próximos al metal, posición que corresponde al enlace Cu-N(pdc) de 1.911(2) Å. Los enlaces tipo Cu-O(carboxilato) son algo desiguales: Cu1-O4 1.981(1) Å y Cu-O11 2.044(1) Å. Interesa notar que el “reconocimiento molecular” entre la nucleobase Hade y el quelato Cu(pdc) representa la formación del referido enlace coordinado Cu1-N27 y el enlace de hidrógeno intra-molecular inter-ligandos N26-H26B...O4 (2.692(2) Å, 154.9°). Este modo de reconocimiento molecular ha sido establecido por nosotros para complejos de tipo [Cu(N-alquil-IDA)(Hade)(H<sub>2</sub>O)]·H<sub>2</sub>O, pero contrasta con la formación de un enlace coordinado Cu-N3(Hade) que se refuerza con un puente N9-H...O(carboxilato coordinado) en compuestos análogos de fórmula [Cu(N-benzil-IDA)(Hade)(H<sub>2</sub>O)]·H<sub>2</sub>O y, también, en el complejo molecular [Cu(IDA)(Hade)(H<sub>2</sub>O)] [79]. Además de las diversas interacciones de tipo O-H...N, O-H...O, N-H...O y N-H...N (tabla RD12), en la construcción del cristal del nuevo compuesto, que ahora se discute, se aprecia la asociación de pares de moléculas por apilamiento- $\pi,\pi$  entre los anillos de cinco átomos de sus ligandos Hade. Los parámetros para esta interacción son:  $d_{c-c}=3.77$  Å,  $d_{\pi,\pi}$  3.28 Å,  $\alpha = 0.02^\circ$  y  $\beta = \gamma = 29.58^\circ$ . La magnitud de los ángulos de deslizamiento próxima a 30° indica un apilamiento poco efectivo, bastante menos intenso que los encontrados entre ligandos Hade en pares de moléculas {[Cu(N-alquil-IDA)(Hade)(H<sub>2</sub>O)]·H<sub>2</sub>O}<sub>2</sub>, donde el N-sustituyente alquílico del ligando iminodiacetato es etilo o metilo [80].

El compuesto [Cu(pdc)(Hade)(H<sub>2</sub>O)] es bastante estable desde el punto de vista térmico. Pierde el ligando aqua apical entre 190 y 290 °C (exp. 4.986%, calc. 4.719%). La pirólisis de los ligandos orgánicos en dos etapas abruptas y poco separadas produce CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO y óxidos de nitrógeno (NO, N<sub>2</sub>O, y NO<sub>2</sub>) pero no NH<sub>3</sub>, para dar un

residuo de CuO hacia 450°C (exp. 20.370%, calc. 20.834%). El espectro IR de este compuesto permite identificar numerosas bandas de sus cromóforos lineales (N-H, C-H aromático) y angulares (H<sub>2</sub>O, NH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>, -COO<sup>-</sup>). Su espectro electrónico muestra una intensa banda d,d con máximo a 12935 cm<sup>-1</sup> (773 nm) con un suave hombro hacia 10250 cm<sup>-1</sup> (975 nm). Su cromóforo trans-N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + O(apical) y la orientación relativa desalineada de los ejes moleculares locales en el cristal, conducen a un espectro RSE típicamente axial, con una apreciable diferencia entre los valores de  $g_{//}$  (2.24) y  $g_{\perp}$  (2.04) y un estado fundamental  $d_{x^2-y^2}$  para Cu(II).

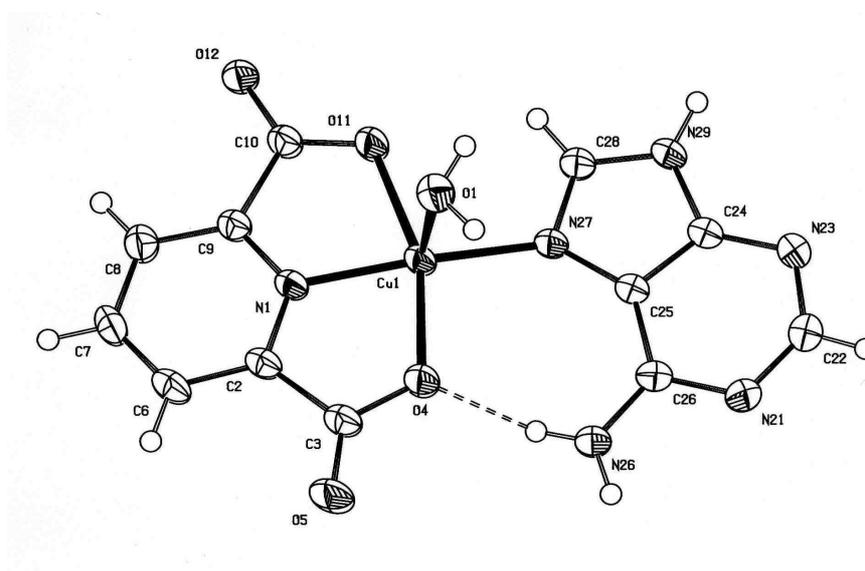


Figura RD 30 Estructura de la molécula [Cu<sup>II</sup>(pdc)(N7-Hade)(H<sub>2</sub>O)].

Tabla RD12. Enlaces de hidrógeno en el cristal de [Cu(pdc)(Hade)(H<sub>2</sub>O)].

Table 3. Hydrogen bonds for C365 [Å and °].				
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
O(1)-H(1B)...N(23)#1	0.81	2.15	2.955(2)	169.3
O(1)-H(1A)...O(12)#2	0.87	2.02	2.853(2)	161.2
N(29)-H(29)...O(12)#3	0.89	1.81	2.704(2)	173.5
N(26)-H(26B)...O(4)	0.86	1.89	2.692(2)	154.9
N(26)-H(26A)...N(21)#4	0.86	2.14	2.982(2)	164.7
Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:				
#1 -x+1,-y+1,-z #2 x+1,y,z #3 -x,-y+1,-z				
#4 -x+2,-y,-z				

b) Con adenina puente  $\mu$ -N3,N7.

El compuesto dinuclear [(H<sub>2</sub>O)(pdc)Cu<sup>II</sup>( $\mu$ -N3,N7-Hade)Cu<sup>II</sup>(pdc)(H<sub>2</sub>O)]·3H<sub>2</sub>O (compuesto 16) cristaliza en el sistema triclinico grupo espacial P-1. Con datos tomados a 100(2)K su estructura se afinó hasta un valor de R1 = 0.0150. La unidad asimétrica contiene el complejo dinuclear y tres moléculas de agua no coordinada (figura RD31). En este caso la no equivalencia de los centro metálicos se debe a la desigual función coordinante del ligando adenina puente y, además, a que el número de coordinación de ambos es diferente. El átomo de Cu1 es pentacoordinado con un típico entorno de pirámide de base cuadrada (4+1, con  $\tau$  16.2%) mientras que el centro metálico Cu2 es octaédrico, muy asimétricamente alargado tipo 4+1+1\* donde el asterisco representa un contacto Cu2-O12(#1) (#1 = -x+1, -y+1, -z+2) a una distancia 2.854(3)Å próxima a la suma (2.90 Å) de radios de van der Waals del Cu (1.40 Å) y del O (1.50 Å). La escasa influencia de este contacto permite que las distancias Cu-O(aqua, apical) de ambos centros sean muy próximas a 2.35 Å. En ambos centros metálicos el enlace más corto es

el Cu-N(pdc), de aproximadamente 1.90 Å. Algo más largos son los enlaces Cu<sub>2</sub>-N13 y Cu<sub>1</sub>-N17 con los dadores del ligando puente μ-N3,N7-Hade, de 1.949(3) Å y 1.972(3) Å, respectivamente. En la molécula dinuclear el reconocimiento de la nucleobase con sendos quelatos Cu(pdc) terminales representa, por una parte la formación del enlace coordinado Cu-N7 más un refuerzo por puente de hidrógeno intra-molecular inter-ligandos de tipo N6-H···O(carboxilato coordinado) y, por otra, el enlace coordinado tipo Cu-N3 con un refuerzo intra-molecular inter-ligandos N9-H···O(carboxi coordinado). Nótese que el quelato de Cu<sub>2</sub>(pdc) se reconoce con la nucleobase del mismo modo descrito, más arriba, para el compuesto ternario [Cu(pdc)(Hade)(H<sub>2</sub>O)]. Con anterioridad, el modo de coordinación-puente μ-N3,N7-Hade fue establecido por nosotros para el complejo tetranuclear [Cu<sub>4</sub>(pheidia)<sub>4</sub>(μ-N3,N7-Hade)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>].2H<sub>2</sub>O, derivado del ligando pheidia = N-fenetil-iminodiacetato(2-) [80].

Nuestros resultados, junto con los antecedentes estrechamente relacionados, revelan que el potencial átomo dador N1 de adenina nunca se implica en la coordinación de esta nucleobase al cobre(II) de un quelato “tipo Cu<sup>II</sup>(iminodiacetato)”. Además, la unión de la adenina y quelato Cu<sup>II</sup>(pdc), primero por N7(Hade) y después por N3(Hade), respeta la situación del protón disociable en el dador más básico N9, así como el orden de basicidad N9 > N1 > N7 > N3, generalmente aceptado para Hade [97].

El nuevo compuesto [(H<sub>2</sub>O)(pdc)Cu<sup>II</sup>(μ-N3,N7-Hade)Cu<sup>II</sup>(pdc)(H<sub>2</sub>O)].3H<sub>2</sub>O tiene escasa estabilidad térmica y, en corriente de aire seco, su análisis termogravimétrico es consistente con una fórmula-TG [(H<sub>2</sub>O)(pdc)Cu<sup>II</sup>(μ-N3,N7-Hade)Cu<sup>II</sup>(pdc)(H<sub>2</sub>O)].1,15H<sub>2</sub>O. (exp. 8.706%, calc. 8.742% para 3.15 H<sub>2</sub>O, presumiblemente dos de ellas en coordinación apical). El producto anhidro, libre de agua y de los ligandos aqua apicales, se descompone pirolíticamente, entre 300 y 400°C, con dos etapas muy solapadas, para producir CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO y óxidos de nitrógeno (NO, N<sub>2</sub>O, y NO<sub>2</sub>). El espectro RSE de este compuesto dinuclear (muestra policristalina) no diferencia los entornos de coordinación de ambos centros metálicos. Es típicamente axial, con g<sub>∥</sub> 2.24 y g<sub>⊥</sub> 2.03. El espectro electrónico muestra una banda d-d algo asimétrica a 13950 cm<sup>-1</sup> (717 nm). El espectro IR difiere del correspondiente al compuesto análogo [Cu(pdc)(Hade)(H<sub>2</sub>O)] (figura RD32-a y -b) aunque permite igualmente identificar bandas características de los cromóforos lineales (N-H, C-H

aromático) y angulares ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{COO}^-$ ), además de apreciar un mayor grado de hidratación de la muestra.

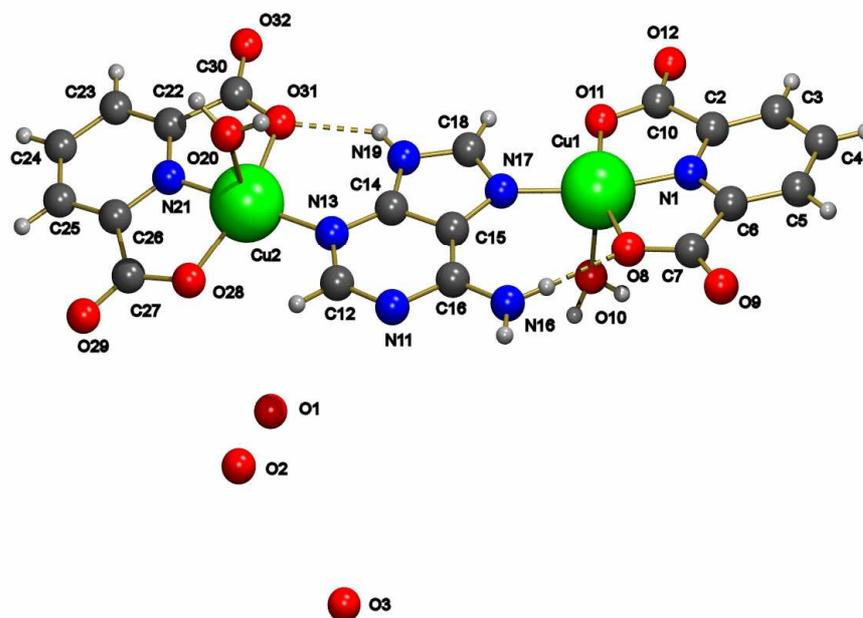


Figura RD31 Estructura del compuesto 16:  
 $[(\text{H}_2\text{O})(\text{pdc})\text{Cu}^{\text{II}}(\mu\text{-N}3,\text{N}7\text{-Hade})\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pdc})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

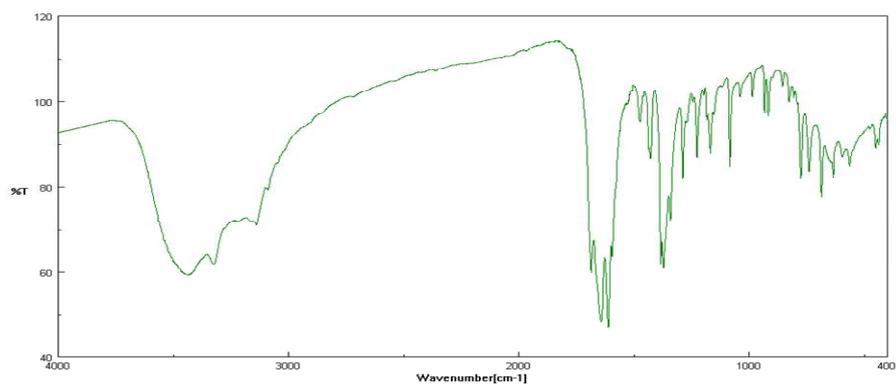
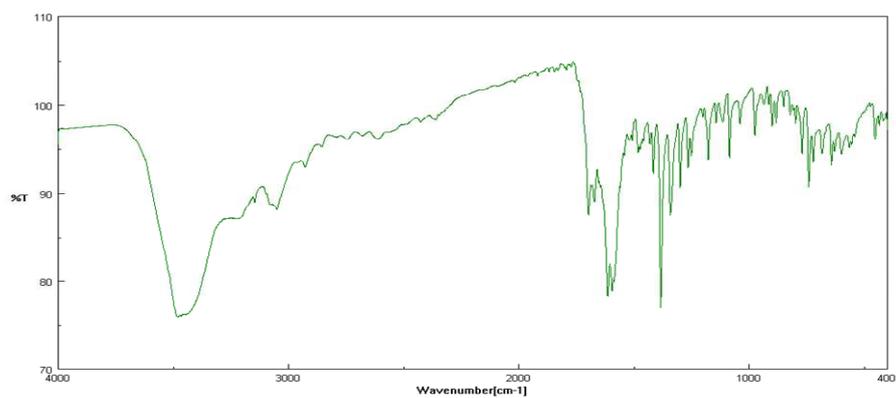


Figura RD32 Espectros IR de los compuestos a)  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pdc})(\text{Hade})(\text{H}_2\text{O})]$  y b)  $[(\text{H}_2\text{O})(\text{pdc})\text{Cu}^{\text{II}}(\mu\text{-N3,N7-Hade})\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pdc})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

### III.2.2. Compuestos con Co<sup>II</sup> o Zn<sup>II</sup>, pdc y adenina.

Una circunstancia sorprendente del presente trabajo es la ausencia de estructuras de compuestos ternarios que contengan Ni(II), pdc y adenina, por el contrario, y hasta el momento, se han determinado las estructuras de cinco cristales diferentes que responden a la fórmula general *trans*-[M<sup>II</sup>(pdc)(Hade)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] $\cdot$ nH<sub>2</sub>O, con M = Co o Zn y n = 1, 2 ó 3. Las estructuras disponibles, para este grupo de compuestos, son de cristales pertenecientes al sistema triclínico y grupo espacial P-1 cuando n = 0 ó 3 y del sistema monoclinico, grupo espacial P2<sub>1</sub>/c, cuando M = Co y n = 1. Estos compuestos se obtuvieron en periodo “estival”, cuando la temperatura ambiente del laboratorio oscila entre 30 y 40°C, para n = 0 y M = Co o Zn, mientras que en avanzado periodo “otoñal”, se aislaron cristales análogos con n = 3. En un intento de definir con más precisión el intervalo de temperaturas a las que cristalizan los sólidos con mayor o menor hidratación, se dispusieron cristalizadores con las mezclas de reacción apropiadas en un equipo de desecación de material de vidrio, con la temperatura regulada a 35°C. En estas condiciones y, contra todo pronóstico, se obtuvo el compuesto [Co<sup>II</sup>(pdc)(Hade)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] $\cdot$ H<sub>2</sub>O. Es evidente que nos encontramos ante un grupo de compuestos estrechamente relacionados entre sí, donde aquellos en que n = 0 ó 3 son cristales del sistema triclínico y grupo espacial P-1, aunque obviamente con parámetros de la celda unidad diferentes para cada uno de los hidratos. Así, por ejemplo, el volumen de la celda unidad de los compuestos de Co(II), que ahora se consideran con n = 0 ó 3 es de 771.8(3) Å<sup>3</sup> u 868.6(2) Å<sup>3</sup>, respectivamente, es decir, algo mayor para el hidrato superior (n = 3).

En concreto, las fórmulas de los compuestos que se incluyen en este apartado de la Memoria, son las siguientes:

Compuesto 17-A	<i>trans</i> -[Co <sup>II</sup> (pdc)(Hade)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]
Compuesto 17-B	<i>trans</i> -[Co <sup>II</sup> (pdc)(Hade)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] $\cdot$ H <sub>2</sub> O
Compuesto 17-C	<i>trans</i> -[Co <sup>II</sup> (pdc)(Hade)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] $\cdot$ 3H <sub>2</sub> O
Compuesto 18-A	<i>trans</i> -[Zn <sup>II</sup> (pdc)(Hade)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ]
Compuesto 18-C	<i>trans</i> -[Zn <sup>II</sup> (pdc)(Hade)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] $\cdot$ 3H <sub>2</sub> O

Las figuras RD33 a RD35 muestran las unidades complejas de los tres compuestos conteniendo Co(II).

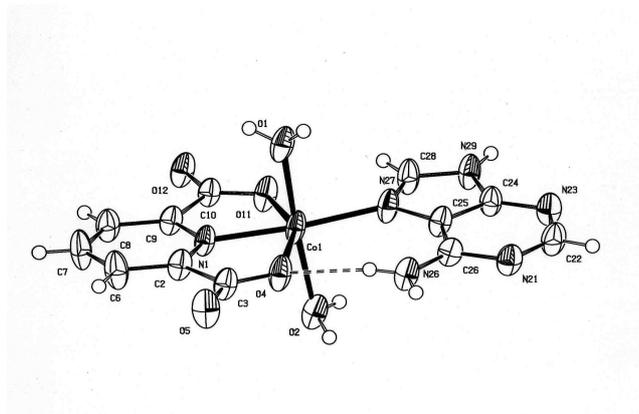


Figura RD33 Estructura de  $trans$ -[Co<sup>II</sup>(pdc)(N7-Hade)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].

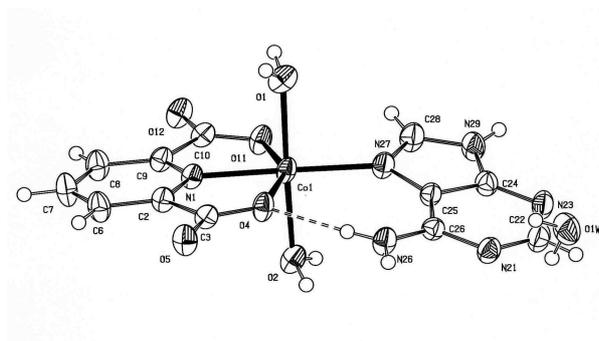


Figura RD34 Estructura de  $trans$ -[Co<sup>II</sup>(pdc)(N7-Hade)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].H<sub>2</sub>O.

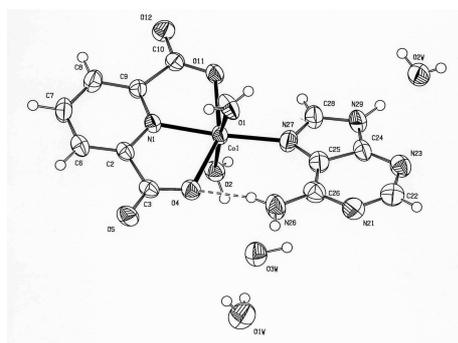


Figura RD35 Estructura de  $trans$ -[Co<sup>II</sup>(pdc)(N-7Hade)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].3H<sub>2</sub>O.

*Coordinación y reconocimiento molecular entre el quelato metálico Co(pdc) y la adenina.*

La tabla RD13 resume las distancias y ángulos-*trans* del entorno de coordinación de los complejos ternarios en los compuestos 17-A a 18-C, así como datos relativos a la temperatura experimental de lectura del cristal, al valor final de afinamiento R1, al sistema cristalino y grupo espacial y a la distancia dador-aceptor y al ángulo de la interacción intra-molecular inter-ligandos tipo enlace de hidrógeno que corresponde a cada uno de los referidos compuestos.

Puede verse que todos los compuestos aquí considerados muestran la esperable geometría octaédrica, ligeramente distorsionada con distancias metal-ligando algo superiores a las correspondientes para compuestos análogos de Cu(II), descritos en el apartado anterior de esta Memoria. Nótese, en particular, que los ángulos-*trans* de coordinación N(pdc)-M-N(Hade) y O(aqua)-M-O(aqua) tienen un valor comprendido entre 170 y 180°, mientras que las rigidez conformacional del quelante pdc conduce a ángulos *trans*-O(carboxilato)-M-O(carboxilato) con valores incluidos en el intervalo 151-154°.

Pese a la apreciable diferencia del entorno de coordinación del metal en los compuestos que ahora se discuten y sus análogos con Cu(II), puede verse que en todos los casos, sin excepción conocida, el reconocimiento molecular entre el quelato metálico y la nucleobase representa la formación de un enlace coordinado M<sup>II</sup>-N7(Hade) y el refuerzo mediante un enlace de hidrógeno intra-molecular inter-ligandos con distancias dador-aceptor 2.86-2.88 Å y ángulos N-H...O entre 167 y 177° (M = Cu, Co o Zn).

Desde el punto de vista de la construcción del cristal, debe tenerse en cuenta que los compuestos 17-A y 18-A ([M<sup>II</sup>(pdc)(Hade)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>], con M = Co o Zn, respectivamente, no son isoestructurales pese a que ambos cristalizan en el sistema triclinico y grupo espacial P-1 (los datos de sus correspondientes celdas unidad son apreciablemente diferentes). Sus cristales se construyen con una red 3D de enlaces de hidrógeno, donde las interacciones- $\pi,\pi$  entre anillos aromáticos están ausentes en 17-A mientras que el derivado de Zn 18-A asocia pares de adeninas adyacentes implicando

sus anillos de seis átomos con los siguientes parámetros de apilamiento  $d_{c-c}=3.60 \text{ \AA}$ ,  $d_{\pi,\pi}$   $3.31 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 0.02^\circ$  y  $\beta = \gamma = 23.46^\circ$ . Sí son isoestructurales los compuestos 17-C y 18-C, de fórmula  $[M^{II}(\text{pdc})(\text{Hade})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  con  $M = \text{Co}$  o  $\text{Zn}$ , respectivamente. En sus cristales, pares de adeninas se implican en una interacción- $\pi,\pi$  que las apila, de forma aproximadamente anti-paralela, de tal modo que el anillo de cinco átomos de una interacciona con el anillo de seis de la otra y viceversa. Los parámetros de estos apilamientos son: para 17-C,  $d_{c-c}=3.63 \text{ \AA}$ ,  $d_{\pi,\pi}$   $3.16 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 2.48^\circ$  y  $\beta$  o  $\gamma = 28.51^\circ$  ó  $30.29^\circ$  y para 18-C,  $d_{c-c}=3.62 \text{ \AA}$ ,  $d_{\pi,\pi}$   $3.18 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 2.47^\circ$  y  $\beta$  ó  $\gamma = .28.02^\circ$  ó  $29.69^\circ$ . Obviamente la isoestructuralidad de ambos compuestos se pone, también, de manifiesto en la extraordinaria similitud de los parámetros de apilamiento entre pares de sus nucleobases.

Tabla RD13. Datos estructurales de los compuestos *trans*- $[M^{II}(\text{pdc})(\text{Hade})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (M = Co o Zn).

\* Entre anillos de seis miembros de dos adeninas:  $d_{\text{c-c}}=3.60 \text{ \AA}$ ,  $d_{\pi,\pi} 3.31 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 0.02^\circ$  y  $\beta = \gamma = 23.46^\circ$ .

\*\* Entre anillos de cinco y seis miembros de dos adeninas:  $d_{\text{c-c}}=3.62 \text{ \AA}$ ,  $d_{\pi,\pi} 3.18 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 2.47^\circ$  y  $\beta$  ó  $\gamma = 28.02^\circ$  ó  $29.09$  para Zn y  $d_{\text{c-c}}=3.63 \text{ \AA}$ ,  $d_{\pi,\pi} 3.16 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 2.48^\circ$  y  $\beta$  ó  $\gamma = 28.51^\circ$  ó  $30.29^\circ$ .

	(17-A)	(17-B)	17-C	18-A	18-B ¿?	18-C
<b>n</b> →	0	1	3	0		3
<b>M-N(pdc)</b> Å	2.031(3)	2.047(1)	2.029(2)	2.015(2)		2.029(2)
<b>M-O(pdc)</b> Å	2.129(3)	2.136(1)	2.156(2)	2.097(2)		2.177(1)
<b>M-O(pdc)</b> Å	2.195(3)	2.197(1)	2.169(2)	2.222(2)		2.189(1)
<b>M-N(Hade)</b> Å	2.091(3)	2.101(1)	2.089(2)	2.018(2)		2.044(2)
<b>M-O(aqua)</b> Å	2.092(3)	2.099(1)	2.101(2)	2.155(2)		2.155(2)
<b>M-O(aqua)</b> Å	2.133(3)	2.129(1)	2.125(2)	2.286(2)		2.173(2)
<b>N-M-N</b>	173.9(1)°	178.1(1)°	174.9(1)°	171.4(1)°		174.7(1)°
<b>O-M-O</b>	152.1(1)°	151.5(1)°	152.6(1)°	153.6(1)°		152.6(1)°
<b>OW-M-OW</b>	176.2(1)°	174.5(1)°	171.7(1)°	177.7(1)°		171.6(1)°
<b>Otros datos</b>						
<b>T (K)</b>	298	298	298	298		298
<b>R<sub>1</sub> final</b>	0.057	0.031	0.043	0.032		0.032
<b>Sistema</b>	Triclínico	Monoclínico	Triclínico	Triclínico		Triclínico
<b>Grupo Espacial</b>	P-1	P2 <sub>1</sub> /c	P-1	P-1		P-1
<b>N-H...O</b>	2.88 Å, 170.9°	2.86 Å, 173.4°	2.87 Å, 167.3°	2.86 Å, 176.5°		2.86 Å, 172.2°

### *Propiedades fisicoquímicas.*

En cuanto a las propiedades fisicoquímicas de estos compuestos, la figura RD36 muestra los espectros IR de los compuestos 17-A a 17-C, en donde se aprecia su creciente hidratación, en esta serie. Esta circunstancia parece también patente en el comportamiento termogravimétrico de estos compuestos así la figura RD37 muestra las curvas termogravimétricas para los compuestos 17-A y 17-C. El primero (figura 37-a), con sólo agua coordinada, es estable hasta 140°C y pierde sus dos moléculas de agua entre 140°C y 265°C (exp. 9.681 %, calc. 9.118 %,) antes de pirolizar los ligandos orgánicos, en dos etapas (265-500°C), para dejar un residuo de  $\text{Co}_2\text{O}_3$  (exp. 21.417 %, calc. 20.984 %). En claro contraste, la curva termogravimétrica de 17-C (figura 37-b) muestra dos primeras etapas, entre 55°C y 145°C y entre 145°C y 220°C, con disminuciones de peso que se corresponden con la pérdida de tres moléculas de agua no coordinadas (exp. 12.189 %, calc. 12.030 %) y la posterior eliminación de los dos ligandos *trans*-diaqua (exp. 7.850 %, calc. 8.020 %). El comportamiento termogravimétrico de los derivados de Zn, compuestos 18-A y 18-C, es bastante similar al referido para sus análogos de Co, compuestos 17-A y 17-C, respectivamente, si bien el compuesto 18-C pierde las cinco moléculas de agua en un proceso solapado, entre temperatura ambiente y 160 °C, aproximadamente. Los datos termogravimétricos para este producto indican que una pequeña parte de su contenido en agua se elimina en corriente de aire seco incluso antes de iniciar la etapa de deshidratación (exp. 17.862 %, calc. para  $5\text{H}_2\text{O} = 19.767$  %), la pirólisis de los ligandos orgánicos en los derivados de Zn tiende a dejar un residuo de ZnO a unos 570 °C. No obstante, en la experiencia correspondiente al compuesto 18-A, el residuo encontrado (exp. 30.466 %) se corresponde más bien con lo calculado para la formación de un oxi-nitrato de composición aproximada  $\text{ZnO}\cdot 0.85(\text{NO}_3)_2$  (calc. 30.171%). Para el compuesto 18-C, el residuo encontrado a 565°C (exp. 19.335 %) es razonablemente próximo a lo calculado para la formación de ZnO (calc. 17.861 %).

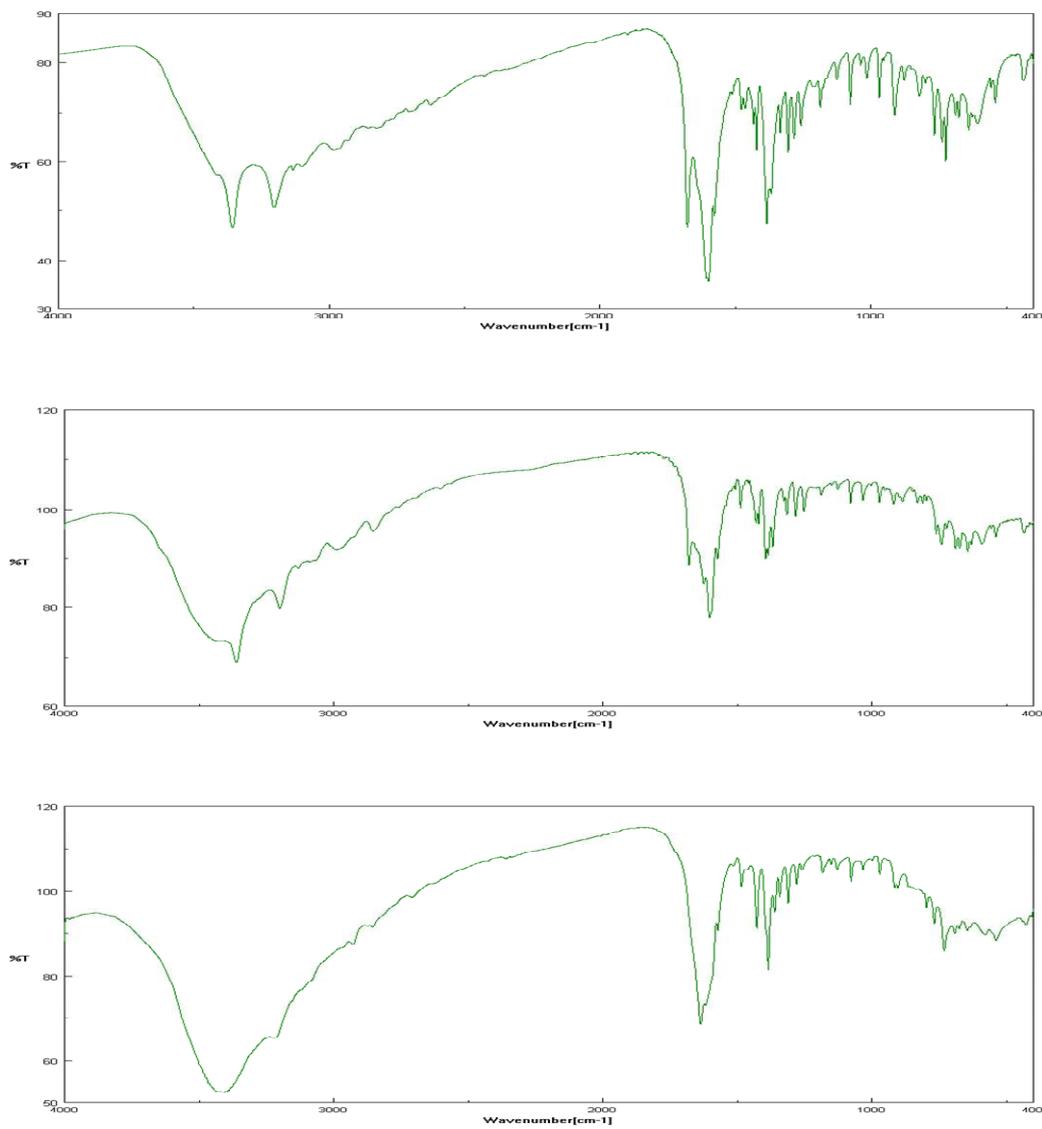


Figura RD36. Espectros IR de los compuestos *trans*- $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{pdc})(\text{Hade})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . a)  $n = 0$  (17-A), b)  $n = 1$  (17-B), y c)  $n = 3$  (17-C).

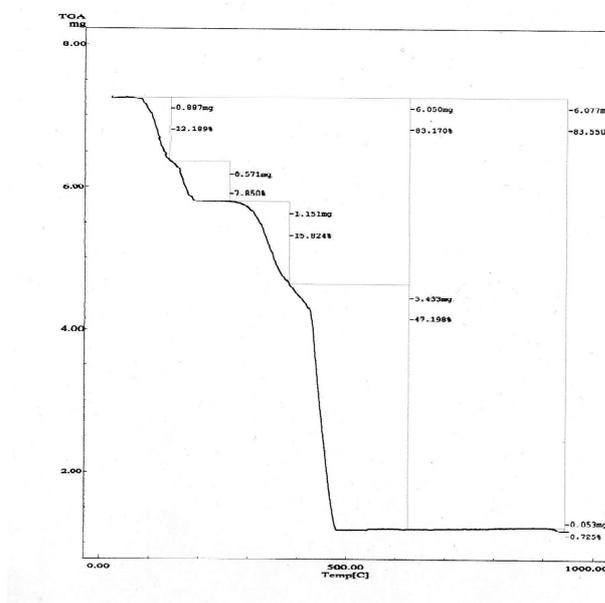
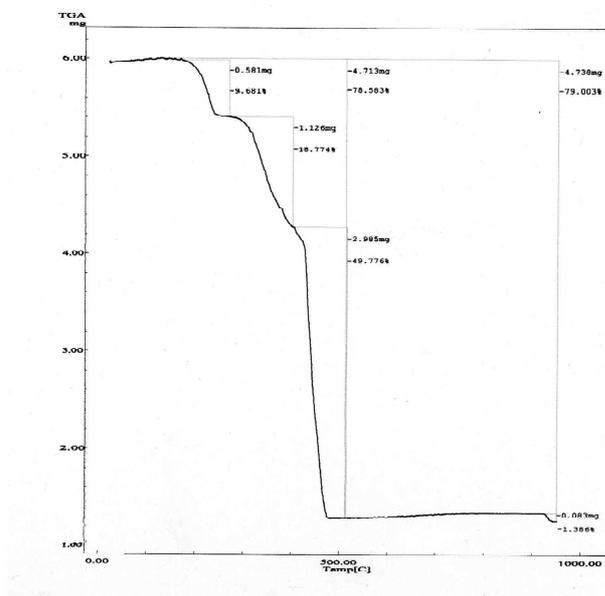


Figura RD37. Curvas termogravimétricas de  $tran[Co^{II}(pdc)(Hade)(H_2O)_2] \cdot nH_2O$ .  
 n = 0 (compuesto 17-A) y b) n = 3 (compuesto 17-C).

### III.3. Compuestos ternarios con $M^{II}$ , pdc y derivados de 1,10-fenantrolina.

En los antecedentes se ha hecho referencia a algunos compuestos ternarios con iones de metales de transición conteniendo pdc como quelante tridentado y 2,2'-bipiridina (2,2'-bipy) o 1,10-fenantrolina (phen) como ligando auxiliar. En relación con las aportaciones de esta Tesis Doctoral interesa tener en cuenta resultados previos de los compuestos siguientes, para los que se indican sus acrónimos en la base estructural CSD:

IHELAI	$[Mn(pdc)(phen)(H_2O)] \cdot H_2O$
LOYYON	$[Mn(pdc)(2,2'-bipy)_2] \cdot 9H_2O$
MABNYN	$[Mn_3(pdc)_3(2,2'-bipy)_3(H_2O)_2] \cdot 9H_2O$
MABNOT	$[Mn(pdc)(2,2'-bipy)(Him)_2] \cdot 9H_2O$
MOPWAP/01	$[Co(pdc)(phen)(H_2O)] \cdot 2H_2O$
REFNOG	$[Co(pdc)(phen)(H_2O)] \cdot (H_2pdc) \cdot 4H_2O$
PCXBPC	$[Cu(bipy)_2 \cdot Cu(pdc)_2] \cdot 4H_2O$
IBOWAY	$[(OH)(phen)Cu(\mu-pdc)Cu(phen)_2] \cdot NaClO_4 \cdot 2H_2O$
WAWKAH	$[Cu(pdc)(2,9-DMphen)] \cdot 3H_2O$
ECULAQ	$[Zn(pdc)(phen)(H_2O)] \cdot H_2O$
FEJFIK	$cis-[Zn(phen)_2(H_2O)_2][Zn(pdc)_2] \cdot 7H_2O$
FEJFEG	$[Zn(phen)_3]_4[(Hpdc) \cdot (H_2pdc)]_2 \cdot (NO_3)_7 \cdot 26H_2O$

Buena parte de estas estructuras han sido publicadas durante los años 2005 y 2006 y casi su totalidad han sido publicadas durante la realización de la presente Tesis Doctoral. Conviene tener presente, antes de abordar nuestros propios resultados, el variopinto panorama que representa este reducido grupo de compuestos. Nótese, también, la ausencia de derivados de Ni(II) (o de FeII), pdc y 2,2'bipy o phen, el desigual comportamiento de los ligandos bipy o phen en los citados compuestos de

Cu(II) y el peculiar panorama que representa el sistema Zn/pdc/phen (que incluye un complejo ternario y dos sales de composición bien distinta).

No debe pasar desapercibido que el compuesto con acrónimo IBOWAY representa una sal que, tal y como aparece formulada, no respeta la electroneutralidad. Una vez examinada la publicación original, en chino, aunque con resumen en inglés, esta cuestión permanece por esclarecerse. No es improbable que el ligando “hidroxo” incluido en el catión complejo sea un ligando “oxo”, lo que satisficaría la electroneutralidad del complejo dinuclear, que co-cristalizaría con perclorato sódico y dos moléculas de agua no coordinada. En este sentido, interesa conocer que, pese a la muy elevada solubilidad del perclorato sódico en agua, la base de datos CSD tiene un notable grupo de referencias estructurales sobre compuestos, de muy distinta composición, donde, sorprendentemente, ha quedado estructuralmente probada la co-cristalización de perclorato sódico, que, de ese modo, entra a formar parte de la composición del cristal.

### III.3.1. Derivados de 1,10-fenantrolina (phen).

Nuestros resultados con fenantrolina han permitido obtener y resolver la estructura cristalina de los tres compuestos siguientes:

- 19  $[\text{Co}(\text{pdc})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- 20  $\text{cis}-[\text{Ni}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ni}(\text{pdc})_2]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$
- 21  $[(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})\text{Cu}(\mu\text{-pdc})\text{Cu}(\text{phen})_2][\text{Cu}(\text{pdc})_2]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

El compuesto 19, de Co(II), cristaliza en el sistema triclinico, grupo espacial P-1. Con datos tomados a 293(2) K, la estructura se afinó hasta  $R1 = 0.032$ . La figura RD38 muestra el complejo ternario, que es octaédrico y que, dada la rigidez conformacional del pdc, contiene el ligando phen en disposición ortogonal. Ambos ligandos quelantes son planos y definen, entre sí, un ángulo diedro de  $87.66^\circ$ . El ligando aqua ocupa la sexta posición de coordinación en el entorno octaédrico algo distorsionado del metal en este complejo. Las distancias de enlace en este entorno oscilan entre  $2.038(2) \text{ \AA}$  para Co-N(pdc) y  $2.153(2) \text{ \AA}$  para uno de los enlaces Cu-

O(pdc, carboxilato). El quelante pdc da lugar al enlace más corto, Co-N, y los dos más largos, Co-O, del entorno del metal. En el cristal, se forman cadenas multi-apiladas, donde se implican los tres anillos aromáticos del ligando phen, según se muestra en la figura RD39, sin participación del anillo aromático de pdc, en este tipo de interacciones. Este multi-apilamiento se construye de modo que, en la cadena, el ligando phen de cada molécula compleja implica dos anillos (el anillo C6 y el que contiene N21), para apilarse con dos anillos de la siguiente molécula (relacionados con los anteriores por la operación de simetría 1-x, 1-y, -z) y dos anillos (anillo C6 y el que contiene N22), para apilarse con otros tantos de la molécula anterior (relacionados con el código de simetría 1-x, -y, -z). De ese modo, los tres anillos de cada ligando phen participan en apilamientos, y el anillo C6, lo hace a ambos lados, implicándose con un anillo que contiene N21 y con otro que contiene N22 pertenecientes a ligandos phen de las unidades siguiente y anterior en la cadena multi-apilada, que se extiende a lo largo del eje *b*. Estos apilamientos representan los parámetros  $d_{c-c}=3.62 \text{ \AA}$ ,  $d_{\pi,\pi} 3.41 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 0.55^\circ$  y  $\beta$  o  $\gamma = 19.40^\circ$  ó  $19.44^\circ$  o bien  $d_{c-c}=3.62 \text{ \AA}$ ,  $d_{\pi,\pi} 3.38 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 1.13^\circ$  y  $\beta$  o  $\gamma = 21.37^\circ$  ó  $21.38^\circ$ , respetando el orden en que antes se han referido.

El compuesto 19,  $[\text{Co}(\text{pdc})(\text{phen}) (\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , es moderadamente estable, desde el punto de vista térmico, y pierde sus tres moléculas de agua (una de ellas coordinada) en un proceso global entre 70 y 180°C (exp. 11.400 %, calc. 11.793 %) para dar un sólido, de probable composición  $[\text{Co}(\text{pdc})(\text{phen})]_n$ , que se mantiene estable hasta 325°C, iniciando a mayores temperaturas un rápido proceso de pirólisis de ligandos orgánicos, con producción de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  y  $\text{NO}_2$ , hasta originar un residuo de  $\text{Co}_2\text{O}_3$  (exp. 17.65 %, calc. 18.16 %) hacia 450°C.

La composición química y la estructura del compuesto 19 están de acuerdo con lo publicado con anterioridad por Xiu-Ju Yin y cols. (2001:MOPWAP, R1 = 0.027) [54] y más recientemente por S. Kumaresan y cols. (2004: MOPWAP01, R1 = 0.032) [55], quienes sintetizaron este producto a partir de cloruro o acetato de cobalto(II), respectivamente. En los resúmenes de sendos artículos, a los que se accedió a través de *SciFinder Scholar 2006 Edition*, no consta que se hayan tenido en cuenta las referidas interacciones de apilamientos- $\pi,\pi$  entre anillos del ligando phen.

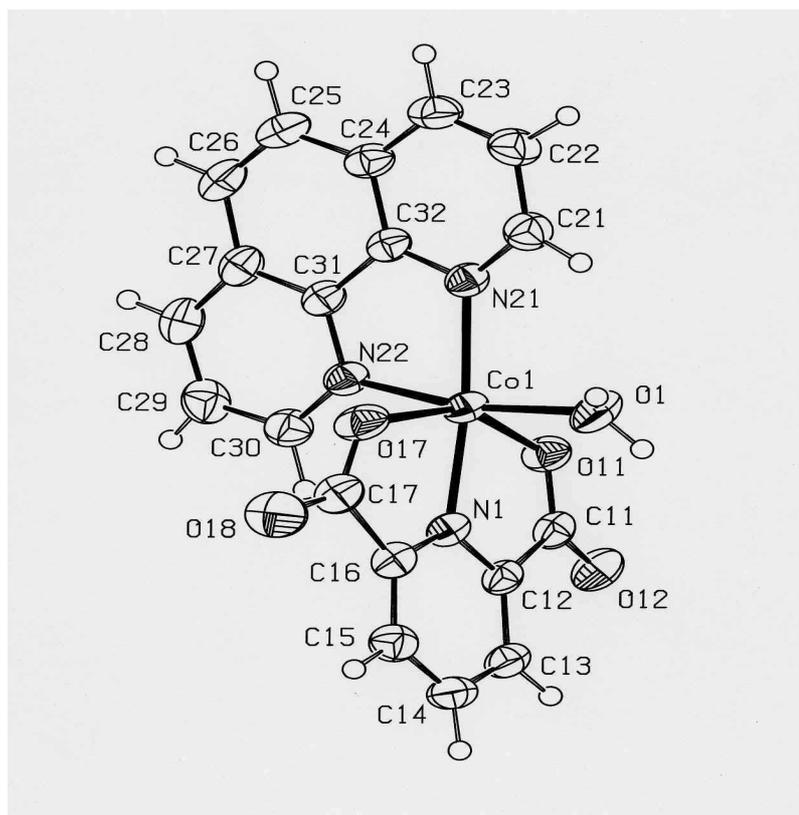


Figura RD38 Estructura de  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{pdc})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

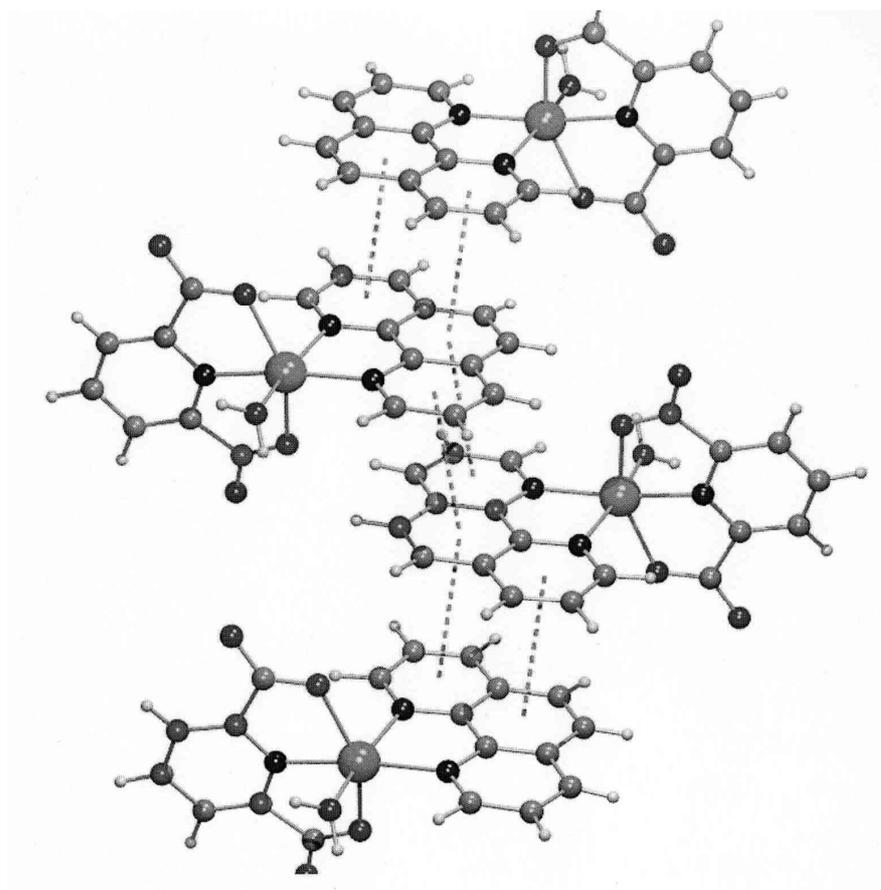


Figura RD 39 Cadenas multiapiladas en el cristal de  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{pdc})(\text{phen}) (\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

El derivado de Ni(II), pdc y phen (compuesto 20, de fórmula  $cis\text{-}[\text{Ni}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ni}(\text{pdc})_2]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , figura RD40) cristaliza en el sistema triclínico, grupo espacial P-1. Con datos tomados a 293(K), la estructura se afinó hasta un valor de  $R1 = 0.036$ . El compuesto es una sal que contiene el catión  $cis\text{-}diaqua\text{-}bis(\text{fenantrolina})\text{niquel(II)}$  y el anión bis-quelato  $[\text{Ni}(\text{pdc})_2]^{2-}$ , además de siete moléculas de agua no coordinadas. En el catión,  $cis\text{-}[\text{Ni}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ , los ligandos phen se disponen casi perpendiculares entre sí, dando un ángulo diedro  $86.29(3)^\circ$ . En el anión,  $[\text{Ni}(\text{pdc})_2]^{2-}$ , también sendos ligandos pdc son perpendiculares, definiendo un ángulo diedro de  $89.26(8)^\circ$ . Ambos iones son octaédricos, poco distorsionados, con distancias de enlace comprendidas entre  $2.059(2)$  y  $2.096(2)\text{Å}$  para el catión y  $1.959(2)$  a  $2.142(2)\text{Å}$  en el anión. La distancia entre los centros metálicos catión-anión es de  $7.681(1)\text{Å}$ . Esta sal es isoestructural con aquella de fórmula  $cis\text{-}[\text{Zn}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Zn}(\text{pdc})_2]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (FEJFIK) [60], uno de los tres compuestos derivados de Zn(II), pdc y phen, descritos en los antecedentes e indicados más arriba (dos de ellos, sales del anión bis-quelato). Además, nótese que este compuesto 20 constituye el primer derivado con Ni(II), pdc y phen que ha sido caracterizado cristalográficamente.

El espectro electrónico de la sal de Ni(II), que ahora se describe, tiene un hábito típicamente octaédrico, con una banda a  $1067\text{ nm}$ , que conduce a un valor “ponderado” de  $\Delta_o$  de  $9370\text{ cm}^{-1}$ . El comportamiento termogravimétrico de este compuesto 20, en corriente de aire seco, se aproxima al de la fórmula-TG  $[\text{Ni}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ni}(\text{pdc})_2]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , que pierde el “resto” de agua no coordinada y los dos ligandos aqua en procesos solapados ( $40\text{-}200^\circ\text{C}$ ) para dar un sólido estable hasta unos  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , temperatura sobre la que piroliza los ligandos orgánicos en un abrupto proceso global, entorno a unos  $400^\circ\text{C}$ , dejando un residuo, hacia  $450^\circ\text{C}$ , probablemente del oxi-nitrato  $\text{NiO}\cdot\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  (exp.  $28.869\%$ , calc.  $28.661\%$ ).

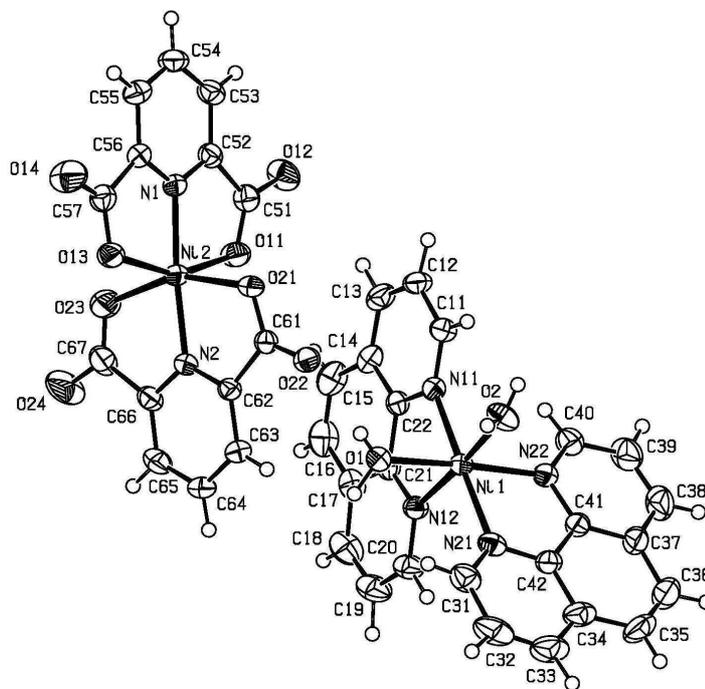


Figura RD40 Estructura de *cis*-[Ni<sup>II</sup>(phen)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][Ni<sup>II</sup>(pdc)<sub>2</sub>]·7H<sub>2</sub>O.

El compuesto 21 responde a la fórmula  $[(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})\text{Cu}(\mu\text{-pdc})\text{Cu}(\text{phen})_2][\text{Cu}(\text{pdc})_2]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (figura RD41). Cristaliza en el sistema triclínico, grupo espacial P-1. Con datos tomados a 110(2)K, se afinó su estructura hasta un valor de  $R_1 = 0.087$ . Se trata de una sal del anión bis-quelato  $[\text{Cu}(\text{pdc})_2]^{2-}$  y de un catión dinuclear, que implica al ligando pdc en función puente, lo que conduce a una distancia inter-metálica  $\text{Cu}2\cdots\text{Cu}3$ , en este catión dinuclear, de tan sólo 4.127(2) Å (las restantes distancias inter-metálicas en el cristal son superiores a 9 Å). El anión complejo tiene un entorno octaédrico achatado para el metal, de tipo 2+1+2+1. El catión  $[(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})\text{Cu}(\mu\text{-pdc})\text{Cu}(\text{phen})_2]^{2+}$ , que es en sí un “complejo con mezcla de ligandos”, contiene el átomo  $\text{Cu}2$  en una coordinación octaédrica asimétricamente alargada, tipo 4+1+1, con el ligando pdc como quelante tridentado, la fenantrolina bidentada y el ligando aqua completando dicha hexacoordinación. Tanto el ligando phen como el ligando aqua son responsables de tres de entre los cuatro enlaces más cortos ( $\sim 2$  Å) del entorno de  $\text{Cu}2$ . También el enlace  $\text{Cu}2\text{-N}31(\text{pdc})$  tiene una distancia (2.008 (5) Å) muy próxima a 2 Å, resultando, de hecho, el enlace más corto de este entorno. Los enlaces  $\text{Cu-O}(\text{carboxilato})$  son los dos más largos y marcadamente desiguales, con distancias  $\text{Cu}2\text{-O}31$ , 2.247(5) Å y  $\text{Cu}2\text{-O}33$ , 2.420(4) Å. En el mismo catión dinuclear, el centro metálico  $\text{Cu}3$  es, también, hexacoordinado, aunque de tipo 4+1+1\*, donde el asterisco representa una interacción  $\text{Cu}3\text{-O}34$  de 2.802(6) Å, significativamente próxima a la suma de radios de van der Waals (2.90 Å) de los átomos implicados, Cu y O. El entorno de este centro metálico, lo integran dos ligandos phen, dispuestos definiendo entre sí un ángulo diedro de 78.8(1)°, y dos átomos de oxígeno del mismo grupo carboxilato del ligando-puente  $\mu\text{-pdc}$ , que producen el corto enlace  $\text{Cu}3\text{-O}33$  de 1.996(5) Å y la débil interacción  $\text{Cu}3\text{-O}34$ , antes referida, de 2.802(6) Å.

En resumidas cuentas, el compuesto 21 es una sal de anión y catión complejos, cuyo catión es, en sí, un complejo dinuclear con mezcla de ligandos, donde el ligando  $\mu\text{-pdc}$  actúa como quelante tridentado para uno de sus centros metálicos ( $\text{Cu}2$ ) y como ligando bidentado para el otro ( $\text{Cu}3$ ), además de la función tridentada que, por dos veces, desempeña el quelante pdc en el anión bis-quelato  $[\text{Cu}(\text{pdc})_2]^{2-}$ . Nótese que, en el catión dinuclear, la función “puente” del ligando pdc se materializa mediante el “papel tridentado” que, uno de sus grupos carboxilato, ejerce entre sus dos centros metálicos, dando tres uniones  $\text{Cu-O}$  de longitud muy desigual. Se conocen algunos ejemplos de

estructuras con un grupo carboxilato tridentado entre dos centros de coordinación de Cu(II), aunque obviamente no son muy numerosos.

El espectro RSE de una muestra policristalina de la sal hidratada 21 es isotrópico, con  $g_{\text{iso}}$  2.18, sin el menor atisbo de diferenciación de los tres tipos de entorno del Cu(II) presentes en su estructura. Su espectro electrónico (figura RD42) muestra una banda con máxima absorción a 733 nm ( $13650 \text{ cm}^{-1}$ ) seguida de otra, muy ensanchada y asimétrica, en torno a 1250 nm ( $8000 \text{ cm}^{-1}$ ). La escasa estabilidad térmica de esta sal hace que, en corriente de aire seco, pierda sólo unas cinco moléculas de agua, entre temperatura ambiente y 250 °C, antes de pirolizar los ligandos orgánicos, en dos etapas similares, pero bien diferenciadas, para dejar un residuo de CuO hacia 550 °C.

Nuestros resultados en relación con sistemas  $M^{\text{II}}/\text{pdc}/\text{phen}$  ofrecen un panorama singular, en tanto han permitido la caracterización estructural del compuesto ternario de Co(II), la sal de Ni(II) y la de Cu(II), esta última con un catión que contiene mezcla de ligandos y el anión bis-quelato.

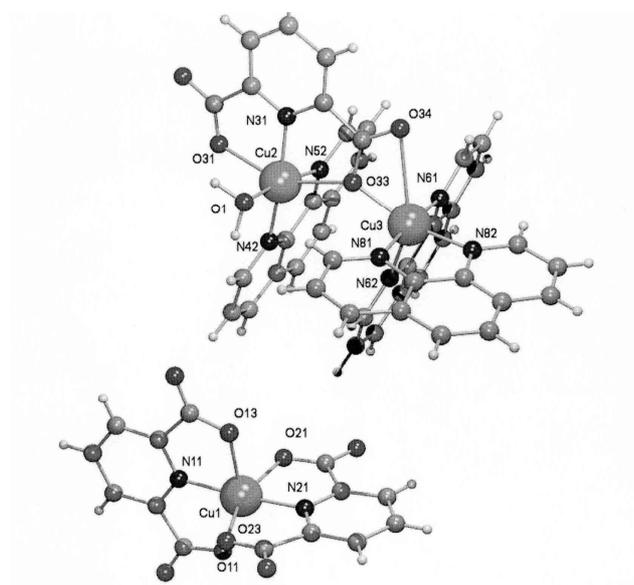


Figura RD41 Estructura de  $[(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})\text{Cu}^{\text{II}}(\mu\text{-pdc})\text{Cu}^{\text{II}}(\text{phen})_2][\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pdc})_2]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

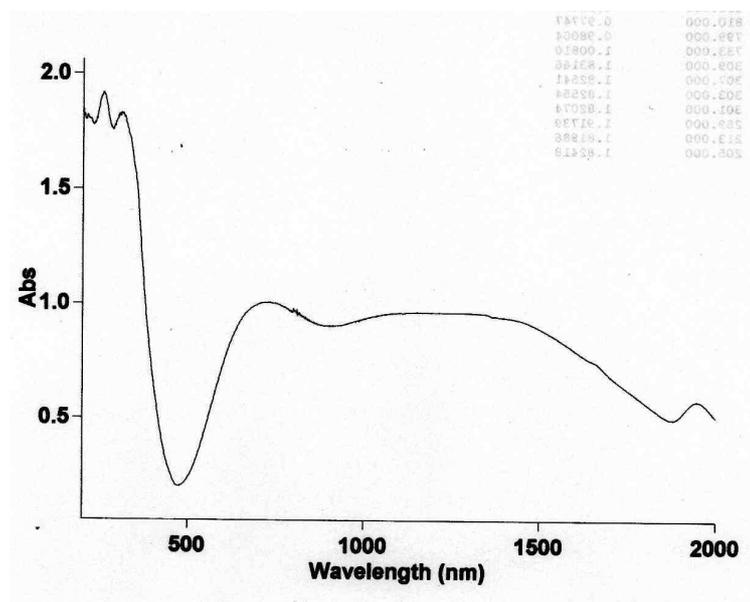


Figura RD42 Espectro UV-VIS de  $[(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})\text{Cu}^{\text{II}}(\mu\text{-pdc})\text{Cu}^{\text{II}}(\text{phen})_2][\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pdc})_2]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

### III.3.2. Derivados de 4,7-dimetil-fenantrolina (DMphen).

En contraste con lo descrito en el epígrafe anterior, para compuestos conteniendo M(II), pdc y phen, los datos disponibles sobre combinaciones análogas conteniendo varios derivados sustituidos de phen conducen a un panorama bien distinto, que apunta hacia la probable formación de series de cristales isoestructurales. Así utilizando 4,7-dimetil-fenantrolina como ligando auxiliar, se obtuvieron cristales apropiados para la difracción de rayos X de los compuestos:

- 22 [Ni(pdc)(DMphen)(H<sub>2</sub>O)]·4H<sub>2</sub>O
- 23 [Cu(pdc)(DMphen)(H<sub>2</sub>O)]·4H<sub>2</sub>O
- 24 [Zn(pdc)(DMphen)(H<sub>2</sub>O)]·4H<sub>2</sub>O

Se trata de compuestos que cristalizan en el sistema triclinico, grupo espacial P-1 y dimensiones de las celdas unidades similares entre sí y acordes con su isoestructuralidad. Los datos del compuesto 22 ( $R_1 = 0.032$ ) se tomaron a 100(2) K, mientras que los cristales de los compuestos 23 ( $R_1 = 0.029$ ) y 24 ( $R_1 = 0.036$ ) se leyeron a 293(2) K. Se trata, por tanto, de compuestos ternarios moderadamente hidratados y bastante estables. La figura RD43 muestra la unidad asimétrica del compuesto 24, que es representativa de los tres compuestos de esta serie isoestructural. La tabla RD14 muestra un resumen de datos estructurales de estos compuestos. De su observación se desprende que el entorno de coordinación es octaédrico con mayor o menor distorsión rómbica. El entorno de los centros metálicos de Ni(II) y Zn(II) tienen seis enlaces de coordinación cuya distancias aumentan progresivamente en unos 0.16 Å, mientras que el entorno del Cu(II) contiene pares de distancias de enlace próximas a 1.99, 2.05 y 2.31 Å, aproximándose a un entorno tipo 4+2. Un examen más detenido de los datos de esta tabla, revela que, en los tres compuestos, el enlace más corto es Cu-N(pdc) seguido en orden creciente por los dos enlaces Cu-N(phen), el enlace Cu-O(aqua) y los enlaces Cu-O(pdc). Los ángulos-*trans* de estos entornos siguen el orden decreciente N(phen)-M<sup>II</sup>-N(phen) > N(pdc)-M<sup>II</sup>-O(aqua) > O(pdc)-M<sup>II</sup>-O(pdc), que tienen valores próximos a 175°, 165° y 155°, respectivamente.

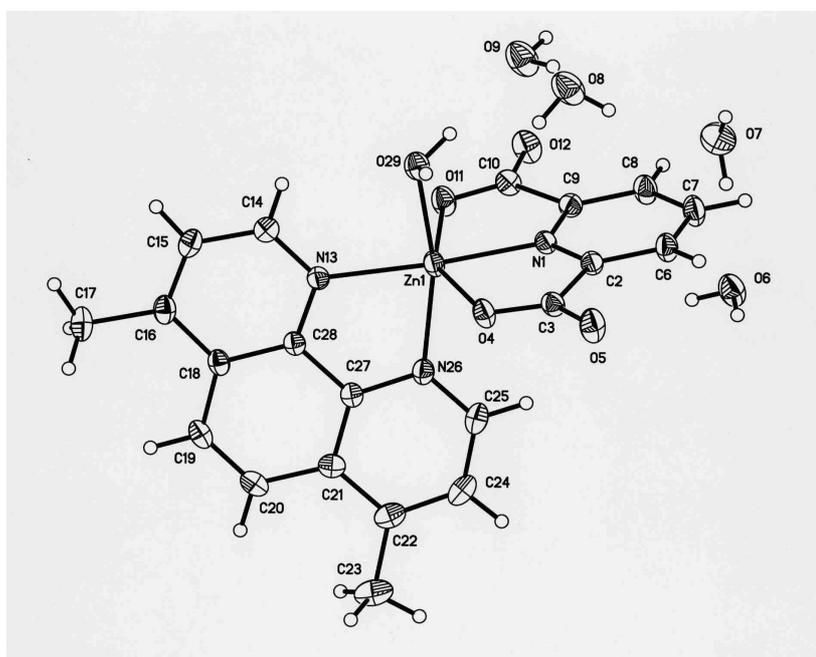


Figura RD43 Estructura de  $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{pdc})(\text{DMphen})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

	<b>22</b>	<b>23</b>	<b>24</b>
<b>M(II)</b>	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)
<b>M-N(pdc)</b> Å	1.979(1)	1.988(1)	2.040(2)
<b>M-N(4,7-DMphen)</b> Å	2.0448(1)	1.990(1)	2.095(2)
<b>M-N(4,7-DMphen)</b> Å	2.071(1)	2.046(1)	2.142(2)
<b>M-O(aqua)</b> Å	2.104(2)	2.061(2)	2.176(2)
<b>M-O(pdc)</b> Å	2.140(1)	2.304(1)	2.196(1)
<b>M-O(pdc)</b> Å	2.141(1)	2.325(1)	2.211(1)
<b>N(4,7-DMphen )-M-N(4,7-DMphen)<sup>o</sup></b>	80.07(5)	81.11(5)	77.85(6)
<b>O(pdc)-M-OW<sup>o</sup></b>	91.84(5)	91.66(5)	92.23(6)
<b>O(pdc)-M-O(pdc)<sup>o</sup></b>	155.49(5)	152.23(4)	151.27(5)
<b>Otros datos cristalográficas</b>			
<b>T (K)</b>	100(2)	293(2)	293(2)
<b>R<sub>1</sub> final</b>	0.032	0.029	0.036
<b>Sistema</b>	Triclínico	Triclínico	Triclínico
<b>Grupo Espacial</b>	P-1	P-1	P-1

El cristal de estos compuestos contiene cadenas multiapiladas, que se extienden a lo largo del eje *a* y se construyen con dobles apilamientos, a uno y otro lado de cada ligando DMphen, del modo muy similar al referido, en el epígrafe anterior, para el compuesto 19, [Co(pdc)(phen)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]-2H<sub>2</sub>O. Los cristales, que ahora se consideran, asocian las referidas cadenas en un sistema 3D de enlaces de hidrógeno donde todos los

enlaces O-H del ligando aqua y de las cuatro moléculas de agua no coordinadas, intervienen con aceptores O-carboxilato no coordinado u O-agua no coordinada. La tabla RD15 muestra los datos de estas interacciones para el compuesto 24.

En lo que respecta a la caracterización fisicoquímica de estos compuestos, cabe resaltar el comportamiento termogravimétrico que, en líneas generales, pone de manifiesto la pérdida de la mayor parte del agua no coordinada en corriente de aire seco, seguida de una etapa de eliminación del agua “restante y del ligando aqua, en las dos primeras etapas, antes de producirse la pirólisis de los ligandos orgánicos, pdc y phen, para conducir a un residuo de NiO o de un oxi-nitrato de cobre(II) o de cinc(II), según proceda. La fórmula-TG de estos compuestos, en las experiencias termogravimétricas realizadas es  $[M^{II}(\text{pdc})(\text{DMphen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , donde  $n = 1.1, 1.1$  y  $0.4$  para los compuestos 22, 23 y 24 respectivamente. Las  $n$  moléculas de agua no coordinadas, se pierden entre temperatura ambiente o inicial de la experiencia y  $100$  ó  $110^\circ\text{C}$ . El ligando aqua se elimina en los intervalos de temperatura  $150\text{-}235^\circ\text{C}$ ,  $110\text{-}160^\circ\text{C}$  y  $100\text{-}195^\circ\text{C}$  para los compuestos 22, 23 y 24 respectivamente. Estos datos no parecen guardar correlación directa con la distancia del enlace  $M^{II}\text{-O}(\text{aqua})$ , que importa  $2.103(2)$ ,  $2.061(1)$  y  $2.176(1)\text{Å}$  para los compuestos 22, 23 y 24 respectivamente. El espectro RSE de una muestra policristalina del compuesto 23, es de tipo rómbico con  $g_1$  2.27,  $g_2$  2.13 y  $g_3$  2.05. Su espectro electrónico muestra una banda a  $710\text{ nm}$  ( $14085\text{ cm}^{-1}$ ) junto a otra más ensanchada e intensa, con máximo de absorción a  $1186\text{ nm}$  ( $8430\text{ cm}^{-1}$ ). El espectro electrónico del compuesto de Ni(II) es característico de compuestos octaédricos y muestra una banda a  $1094\text{ nm}$  que se corresponde con un valor de  $\Delta_o$  de  $9140\text{ cm}^{-1}$ . Los espectros de IR de estos compuestos, son notablemente similares entre sí, de acuerdo con su isoestructuralidad, el espectro IR del compuesto 24, por ejemplo, muestra una intensa absorción por encima de  $3000\text{ cm}^{-1}$  con máximo próximo a  $3400$  y un hombro a  $2350\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes con los modos de tensión antisimétrica y simétrica del agua. La deformación de tijera del agua produce una intensa banda hacia  $1620\text{ cm}^{-1}$ . Entre el intervalo  $2000\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$  se aprecia una serie de diminutos picos que indican la presencia de cromóforos aromáticos (asociados obviamente a los ligandos pdc y phen). Un pico a  $770$  y una banda muy definida a  $731\text{ cm}^{-1}$  son asignables al modo de deformación “fuera del plano”  $\pi(\text{C-H})$  de cromóforos C-H aromáticos. Los modos de tensión antisimétrica y simétrica de grupos carboxilato se corresponden con bandas definidas a  $1382$  y  $1372\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.

Con respecto a los antecedentes, debe notarse que el compuesto [Cu(pdc)(2,9-DMphen)]·3H<sub>2</sub>O (WAWKAH) [52], derivado de *Neocuproína*, tiene su centro metálico Cu(II) pentacoordinado.

Tabla RD15. Datos de enlaces de hidrógeno en [Zn(pdc)(DMphen)(H<sub>2</sub>O)]·4H<sub>2</sub>O.

Table 3. Hydrogen bonds for C271 [ $\text{\AA}$ and $^\circ$ ].				
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	$\angle(\text{DHA})$
O(29)-H(2A)...O(12)#1	0.808(17)	2.000(17)	2.803(2)	172(3)
O(6)-H(6A)...O(5)#2	0.818(17)	1.993(18)	2.781(2)	162(3)
O(29)-H(2B)...O(9)	0.847(17)	1.914(17)	2.758(2)	175(3)
O(6)-H(6B)...O(5)	0.801(17)	1.979(18)	2.779(2)	178(3)
O(8)-H(8A)...O(12)#1	0.835(17)	1.890(19)	2.705(3)	165(3)
O(9)-H(9B)...O(8)	0.831(17)	2.04(2)	2.779(3)	148(3)
O(9)-H(9A)...O(7)#3	0.845(18)	2.033(18)	2.876(3)	175(3)
O(8)-H(8B)...O(7)	0.839(18)	2.14(2)	2.897(3)	150(3)
O(7)-H(7B)...O(6)	0.828(18)	1.933(19)	2.755(3)	172(4)
O(7)-H(7A)...O(8)#4	0.831(18)	2.12(3)	2.884(3)	153(4)
Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:				
#1 x+1,y,z #2 -x+2,-y+2,-z+1 #3 -x+1,-y+1,-z+1				
#4 -x+2,-y+1,-z+1				

### III.3.3. Derivados de 4,7-Difenil-fenantrolina (DPhphen).

Usando 4,7-difenil-1,10-fenantrolina, como ligando auxiliar, se obtuvieron cristales apropiados para estudios difractométricos de los compuestos ternarios  $[M^{II}(\text{pdc})(4,7\text{-DPhphen})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , con Co(II) y Cu(II) como centros metálicos:



Se trata, una vez más, de compuestos que cristalizan en el sistema triclinico, grupo espacial P-1, con celdas unidad de muy similares dimensiones, de modo que constituyen compuestos de una serie isoestructural. Con datos tomados a 298(2) K, sus estructuras se afinaron hasta  $R_1 = 0.039$  y  $0.108$ , para  $M = \text{Co}$  y  $\text{Cu}$ , respectivamente. La unidad asimétrica de estos cristales contiene la molécula compleja, mono nuclear, y la correspondiente molécula de agua no coordinada (ver figura RD44), para el derivado de Cu, compuesto 26). La tabla RD16 resume datos relativos a estas estructuras. De su observación, se desprende que: 1) El centro metálico de ambos compuestos tienen un coordinación octaédrica, asimétricamente distorsionada, tipo  $1+2+2+1$  o tipo  $4+1+1$ , para Co(II) o Cu(II), respectivamente. 2) en ambos casos, el quelate tridentado pdc constituye el enlace más corto ( $M^{II}\text{-N}(\text{piridínico})$ ) y los dos más largos ( $M^{II}\text{-O}(\text{carboxilato})$ ), siendo éstos últimos desiguales, particularmente el derivado de Cu(II).. 3) Ambos compuestos respetan la serie de ángulos para los enlaces *trans*-coordinados,  $\text{O}(\text{carboxilato})\text{-M}^{II}\text{-O}(\text{carboxilato}) < \text{O}(\text{aqua})\text{-M}^{II}\text{-N}(4,7\text{-DPhphen}) < \text{N}(\text{pdc})\text{-M}^{II}\text{-(4,7-DPhphen)}$ . 4) El ángulo *trans*-  $\text{O}(\text{carboxilato})\text{-M}^{II}\text{-O}(\text{carboxilato})$  tiene un valor muy similar ( $151.4^\circ$ ), acorde con la rigidez conformacional del pdc y la isoestructuralidad de ambos compuestos. 5) El ligando pdc y la agrupación quelante phen del ligando auxiliar se disponen casi en perpendicular, definiendo, sus respectivos planos, ángulos diedros de  $93.3^\circ$  y  $93.6^\circ$ , respectivamente.

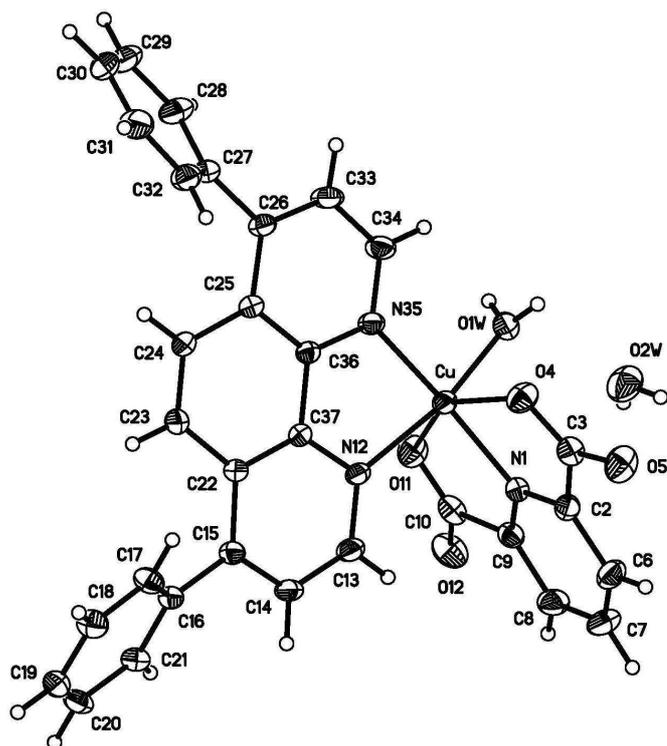


Figura RD44. Estructura de  $[M^{II}(\text{pdc})(\text{DPhphen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  con  $M = \text{Cu}$ .

Tabla RD16. Datos estructurales de  $[M^{II}(\text{pdc})(4,7\text{-DPhphen})(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , M = Co o Cu.

	<b>25</b>	<b>26</b>
<b>M(II)</b>	Co	Cu
<b>M-N(pdc)</b> Å	2.034(1)	1.988(2)
<b>M-O(aqua)</b> Å	2.082(1)	2.012(2)
<b>M-N(4,7-DPhphen)</b> Å	2.103(1)	1.995(2)
<b>M-N(4,7-DPhphen)</b> Å	2.150(1)	2.062(2)
<b>M-O(pdc)</b> Å	2.161(1)	2.255(2)
<b>M-O(pdc)</b> Å	2.197(1)	2.411(2)
<b>Otros datos cristalográficas</b>		
<b>T (K)</b>	298(2)	298(2)
<b>R<sub>1</sub> final</b>	0.034	0.039
<b>Sistema</b>	Triclínico	Triclínico
<b>Grupo Espacial</b>	P-1	P-1

En estos cristales, 25 y 26, los anillos heterocíclicos del ligando auxiliar se implican en muy débiles interacciones de apilamiento, con moléculas adyacentes, dando lugar a cadenas multi-apiladas (figura RD45), que se extienden a lo largo de eje a del cristal. La debilidad de estas interacciones se pone, en particular, de manifiesto el las distancias entre centroides de los anillos implicados (4.27 y 4.32 Å, para los derivados de Co(II) y de Cu(II), respectivamente), que exceden algo de 4 Å, y en distancias entre planos de anillos apilados (3.92 y 3.98 Å, en el referido orden), próximas a 4 Å, a pesar de la disposición de los anillos aromáticos implicados, casi paralela ( $\alpha = 2.79^\circ$  y  $2.21^\circ$ ,

respectivamente), y su deslizamiento no es excesivo ( $\beta = 22.78^\circ$  y  $21.99^\circ$ , y  $\gamma = 24.49^\circ$  y  $23.78^\circ$ , respectivamente). La debilidad de estas interacciones- $\pi,\pi$  es tal que pudieran ignorarse, en claro contraste con lo referido para este tipo de interacciones en compuestos análogos, 22 a 24, conteniendo 4,7-DMphen como ligando auxiliar, lo que sugiere que, la situación, ahora discutida, puede y debe entenderse mejor como un reflejo del importante factor estérico y/o del efecto electrón-atrayente ( $-I$ ) impuesto por los sustituyentes fenilo en el esqueleto de 1,10- la fenantrolina. Nótese que los referidos anillos fenilo no se implican en interacciones- $\pi,\pi$ , ejerciendo, por tanto, una mera función hidrofóbica. En este sentido, cabe señalar que los planos de los sustituyentes fenilo y de phen definen ángulos diedros próximos a  $50\pm 5^\circ$ . El ligando aqua se implica en dos puentes de hidrógeno, que cohesionan la estabilidad interna de las cadenas multipiladas o que conectan dos de estas cadenas, dispuestas anti-paralelamente, en “dobles cadenas”, que se extienden, también, a lo largo del eje a del cristal (figura RD46). Estas macro-estructuras conectan entre sí con la participación de enlaces de hidrógeno en puentes tipo OW-H $\cdots$ O(carboxilato) y contactos hidrofóbicos. Estos datos sugieren que la introducción de sustituyentes fenilos, en las posiciones 3 y 7 de la 1,10-fenantrolina, no contribuyen a incrementar las posibilidades de interacciones- $\pi,\pi$  entre anillos aromáticos, sino más bien representan un notable factor estérico y producen contactos hidrofóbicos.

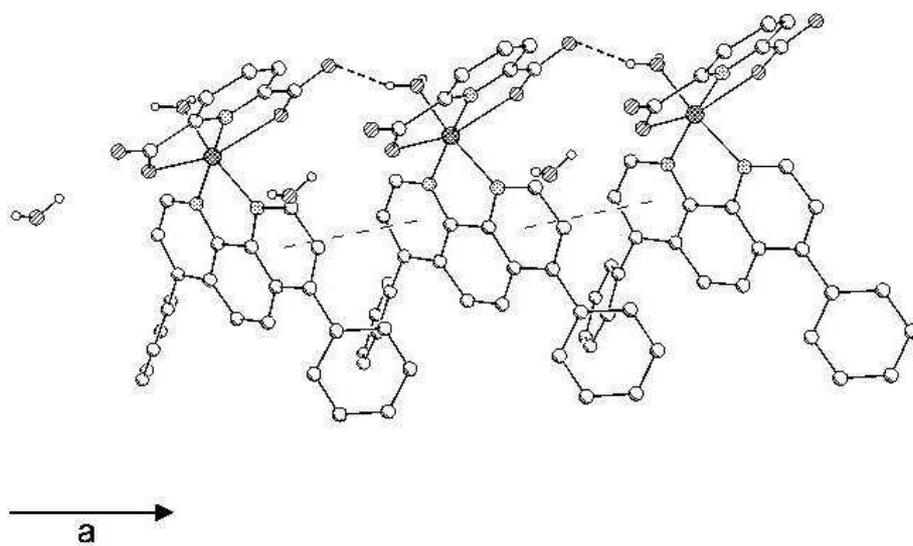


Figura RD45 Cadenas multiapiladas de  $[M^{II}(pdc)(DPhphen)(H_2O)] \cdot H_2O$ .

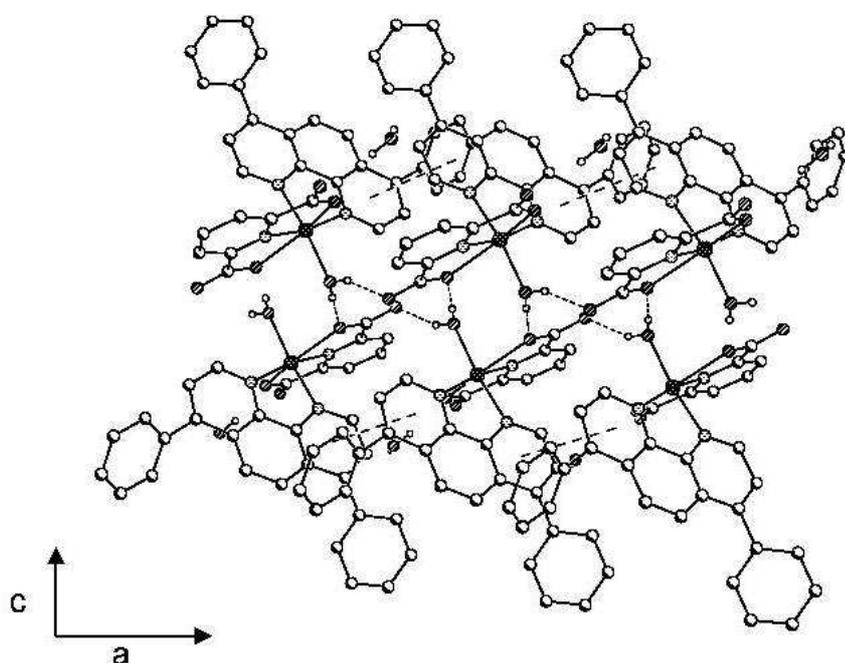
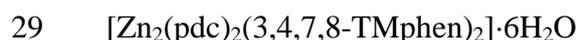
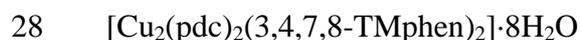
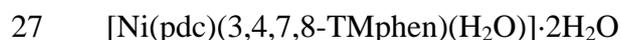


Figura RD46 Ligandos aqua conectando, en sentido anti-paralelo, dos cadenas multiapiladas de  $[M^{II}(pdc)(DPhphen)(H_2O)] \cdot H_2O$ .

La descomposición térmica de los derivados de DPhphen se inicia con la pérdida de agua no coordinada y del ligando aqua en un proceso solapado (derivado de Co(II): experimental 6.000%, calculado 6.081%, entre 100 y 245°C) o en dos procesos parcialmente solapados (en el derivado de Cu(II): experimental 4.019 + 1.836 = 5.855%, calculado 4.046 + 1.846 = 5.892% para 1.339 + 0.611 = 1.95 H<sub>2</sub>O, a 55-110 °C, y 220-269 °C, respectivamente). La pirólisis de los ligandos orgánicos, en una o dos etapas, produce CO<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub>O y NO, y también de NO<sub>2</sub>, en el derivado de Co(II), para dejar residuos de Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a 535 °C, o de CuO·Cu((NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), a 560 °C, según el caso. Los espectros IR son muy similares entre sí, mostrando absorciones (cm<sup>-1</sup>) debidas a los cromóforos agua/aqua (ν<sub>as</sub> ~ 3430, ν<sub>s</sub> ~3270, δ 1620) carboxilato de pdc (ν<sub>as</sub> 1597 y 1578, ν<sub>s</sub> 1375 y 1360). En estos espectros, el modo de deformación “fuera del plano” de los C-H aromáticos, π(C-H), de pdc y/o de 4,7-DPhphen producen dos intensas y definidas absorciones a 770 y 702. El espectro electrónico del derivado de Co(II) es indicativo de un entorno octaédrico, habiéndose estimado para él un valor de Δ<sub>o</sub> de 8300 cm<sup>-1</sup> [83]. El espectro electrónico del derivado de Cu(II) presenta una banda a 820 nm (12195 cm<sup>-1</sup>) con un hombro a 1185 nm (8440 cm<sup>-1</sup>), bastante típico de entornos octaédricos alargados de este ion metálico.

### III.3.4. Derivados de 3, 4,7,8-tetrametil-fenantrolina (TMphen).

Usando TMphen como ligando auxiliar, se han obtenido cristales de tres derivados, que responden a las formulas:



a) El compuesto 27, [Ni(pdc)( TMphen)(H<sub>2</sub>O)]·2H<sub>2</sub>O, es razonablemente estable y, su cristal, se midió en el difractómetro a 298(2) K, afinándose su estructura hasta R1 = 0.042. La unidad asimétrica (figura RD47) contiene la molécula ternaria, que incluye un ligando aqua para satisfacer las exigencias octaédricas del metal, y dos moléculas de agua no coordinadas. El entorno de coordinación es algo asimétrico, siendo Ni-N(pdc)

el más corto (1.977(2) Å) y estando los enlaces Ni-O(carboxilato) entre los tres más largos (2.100(2) y 2.149(2) Å). También el enlace Ni-O(aqua) es bastante corto (2.095(2) Å). Los enlaces Ni-N(TMphen) son algo desiguales (2.054(2) y 2.101(2) Å). Los ángulos-*trans* decrecen en el orden O(aqua)-Ni-N(TMphen) 174.5(1)° < N(pdc)-Ni-N(TMphen) 171.4(1)° < O(pdc)-Ni-O(pdc) 155.4(2). Lo más notable de este compuesto es que la molécula compleja es mononuclear y consiste en complejo con mezcla de ligandos. En el cristal, que se supone una red 3D estabilizada por enlaces de hidrógeno, pares de moléculas complejas (relacionadas por la transformación -x, 1-y, 1-z) implican dos anillos de cada ligando 3,4,7,8-TMphen en un apilamiento- $\pi,\pi$ , con los siguientes parámetros:  $d_{c-c}=3.72$  Å,  $d_{\pi,\pi}$  3.59 Å,  $\alpha = 1.51^\circ$  y  $\beta$  o  $\gamma = 15.76^\circ$  ó  $15.49^\circ$ .

El comportamiento termogravimétrico de este compuesto 27 muestra dos etapas iniciales de pérdida de agua (75-150 °C y 150-265 °C), seguidos de una abrupta pérdida de peso, entre 320 y 450 °C, con producción de CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub> y N<sub>2</sub>O, que conduce probablemente a un oxi-nitrato de Ni(II) como residuo. Este comportamiento se corresponde con una fórmula [Ni(pdc)(3,4,7,8-TMphen) (H<sub>2</sub>O)<sub>0.5</sub>] $\cdot$ H<sub>2</sub>O (experimental (etapas 1+2) 5.486%, calculado para 1.5 H<sub>2</sub>O 5.547%; residuo experimental 21.803%, calculado para NiO $\cdot$ Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 26.20%). Aunque el comportamiento térmico de este compuesto es bastante anómalo, es interesante notar que la pirólisis de los ligandos orgánicos incluye la formación de metano, probablemente procedente del ligando 3,4,7,8-TMphen. El espectro IR muestra absorciones (cm<sup>-1</sup>) debidas a los cromóforos agua/aqua ( $\nu_{as} \sim 3430$ ,  $\nu_s \sim 3260$ ,  $\delta$  1623) carboxilato de pdc ( $\nu_{as}$  1590,  $\nu_s$  1373 así como picos a 774 y 727 debidos a la deformación “fuera del plano” de los C-H aromáticos,  $\pi(C-H)$ , de pdc y/o de 3,4,7,8-TMphen. La banda de  $\nu_s(COO)$  es muy definida e intensa, debido probablemente al solapamiento con un modo de deformación de metilo. El espectro electrónico se corresponde con lo esperado para un complejo de Ni(II) octaédrico y muestra una intensa banda con máxima absorción a 1080 nm, del que se estima  $\Delta_o = 2260$  cm<sup>-1</sup>.

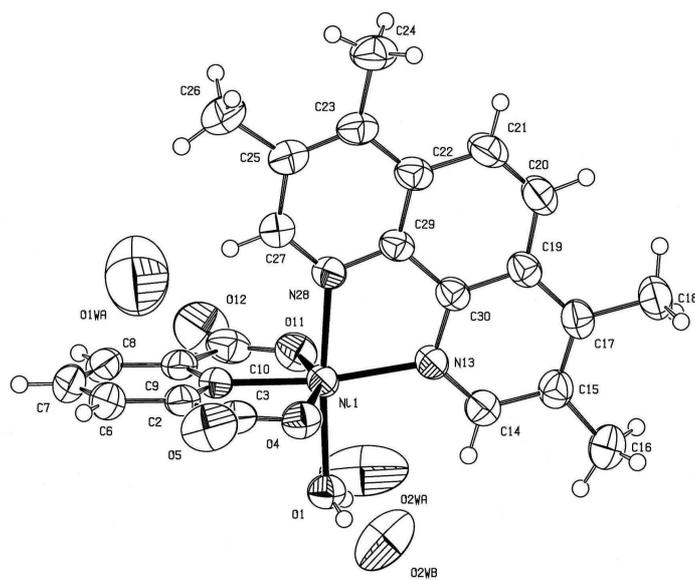


Figura RD 47 Unidad asimétrica de  $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{pdc})(\text{TMphen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , donde la molécula de O2W ocupa en un 62 % o un 38 % las posiciones de O2WA y O2WB, respectivamente

b) Los compuestos  $[M^{II}_2(pdc)_2(TMphen)_2] \cdot nH_2O$  (28 y 29 para  $M = Cu$  y  $Zn$ , respectivamente) cristalizan en el sistema monoclinico, grupo espacial  $C2/c$  y son, muy probablemente, isoestructurales. La estructura del derivado de  $Cu(II)$  (compuesto 28) se ha resuelto con dato de un cristal único leído a  $100(2)$  K, afinándose hasta un valor  $R1 = 0.050$ , conforme a una fórmula  $[Cu_2(pdc)_2(3,4,7,8-TMphen)_2] \cdot 8H_2O$ . El cristal del derivado de  $Zn(II)$  (compuesto 29) se leyó a  $293(2)$  y su estructura se resolvió con la fórmula  $[Zn_2(pdc)_2(3,4,7,8-TMphen)_2] \cdot 6H_2O$ , afinandose hasta  $R1 = 0.062$ .

Estos compuestos 28 y 29, a diferencia de su análogo 27 con  $M = Ni$ , que es mononuclear, contienen moléculas dinucleares, centrosimétricas (código de simetría  $A = \#1 = -x+1, y, -z+1/2$ ) que son complejos ternarios,  $[M^{II}_2(pdc)_2(3,4,7,8-TMphen)_2]$ , donde cada  $pdc$  actúa como quelante tridentado para un centro metálico y aporta, además, uno de sus O-dadores, implicado en la quelación, al otro centro metálico, ejerciendo así una función O-puente monoatómica. Esta función “quelante tridentada + O-puente monoatómico” ha sido descrita con anterioridad, por ejemplo, par el compuesto con acrónimo MABNIN [68]. El entorno de coordinación del  $Cu(II)$  en el compuesto 28 (figura RD48) es octaédrico, asimétricamente alargado, tipo  $4+1+1$ , mientras que la coordinación del de  $Zn(II)$  es octaédrica, aunque con una distorsión diferente (Tabla RD17). Los cuatro dadores más próximos al metal son el dador  $N(pdc$  quelante), los dos dadores  $N(TMphen$  quelante) y el  $O\#1$  puente monoatómico. Los dadores *trans*-apicales son los átomos O-carboxilato del  $pdc$  que quela al centro metálico, formando los enlaces  $Cu1-O11$  de  $2.208(2)$  Å y  $Cu1-O(4)$  de  $2.514(2)$  Å. Nótese que este último enlace, el más largo del entorno del átomo  $Cu1$ , es el que aporta su dador  $O4$  como puente y como uno de los cuatro dadores más próximos del centro  $Cu1A$ . En este entorno, el ángulo *trans*- $N(pdc)-Cu-N(TMphen)$  de  $175.9(1)^\circ$  es bastante más abierto que los restantes, *trans*- $N(TMphen)-Cu-O4\#1$   $156.5(1)$  y *trans*- $O4-Cu-O11$   $149.3(1)^\circ$ . Ambos entornos tienen en común que el enlace más corto es  $M^{II}-O4\#1$ , mientras que difieren en la magnitud relativa de los dos enlaces  $M^{II}-O(carboxilato)$  involucrados en la quelación  $M^{II}(pdc)$ .

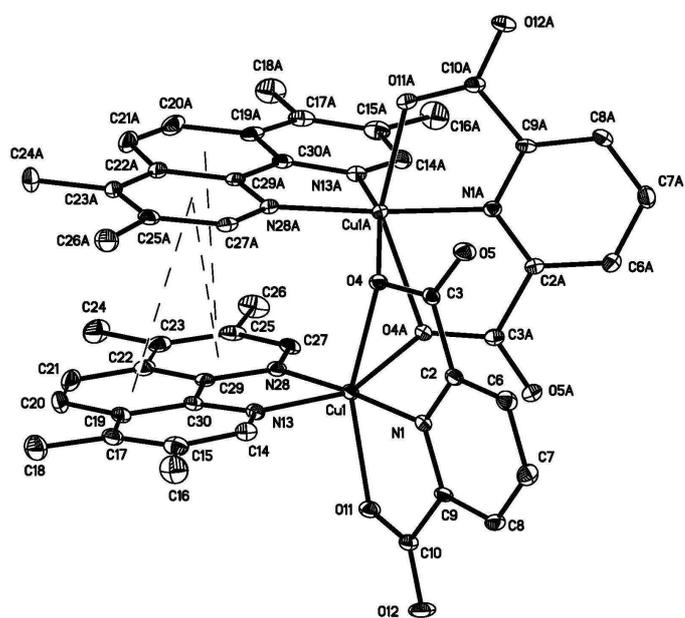


Figura RD 48. Estructura de  $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{pdc})_2(\text{TMphen})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Tabla RD17 Datos estructurales de  $[M^{II}_2(pdc)_2(TMphen)_2] \cdot nH_2O$ , M = Cu o Zn.

	<b>28</b>	<b>29</b>
<b>M(II)</b>	Cu	Zn
<b>M-N(pdc)</b> Å	2.027(2)	2.080(2)
<b>M-O4#1(pdc)</b> Å	1.982(2)	2.059(2)
<b>M-O4(pdc)</b> Å	2.514(2)	2.464(2)
<b>M-N28(TMphen)</b> Å	1.995(2)	2.124(2)
<b>M- N13(TMphen)</b> Å	2.040(2)	2.106(2)
<b>M-O11(pdc)</b> Å	2.208(2)	2.079(2)
<b>M-MA</b> Å	3.307(1)	
<b>O4(pdc)-O4A(pdc)</b> Å	2.2765(2)	
<b>N(pdc)-M-N(TMphen)<sup>o</sup></b>	175.9(1)	175.78(8)
<b>O4(pdc)-M-O4(pdc)</b>	74.86(9)	73.93(7)
<b>M-O4(pdc)-M</b>	93.94(8)	96.40(7)
<b>Otros datos cristalográficos</b>		
<b>T (K)</b>	100(2)	293(2)
<b>R<sub>1</sub> final</b>	0.050	0.047
<b>Sistema</b>	Monoclínico	Monoclínico
<b>Grupo Espacial</b>	C2/c	C2/c

En el “*core dinucleante Cu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*” del compuesto 28, las separaciones Cu1...Cu1A y O4...O4A son de 3.307(1) Å y 2.765(2) Å, respectivamente. Los ángulos Cu1-O4-Cu1A y O4-Cu1-O4A son de 93.94(8)° y 74.86(9)°, respectivamente. El “*core Cu<sub>2</sub>O<sub>2</sub>*” es un rombo, plegado por el eje O4...O4A, con sus planos definiendo un ángulo diedro de 133.1°.

Una circunstancia singular, en la conformación de este complejo dinuclear, es una interesante interacción- $\pi,\pi$  intra-molecular (ver figura RD48) que implica a sus anillos C<sub>6</sub> y de N28, con los siguientes parámetros:

	$d_{c-c}$ , (Å)	$d_{\pi,\pi}$ * (Å)	$\alpha$ °	$\beta$ °	$\gamma$ °
Anillo- N28/C <sub>6</sub> A (o viceversa) 7/8	3.72	3.53	8.78	15.69	20.35
Anillo- N28/N28A 7/7	3.77	3.48	9.24	22.28	22.28

\* Valores promediados.

Además, cada uno de los ligandos TMphen se implica con otro de una molécula adyacente, generando cadenas multi-apiladas (figura RD49) que se extienden a lo largo del eje *c* del cristal. Los datos de esta interacción, entre anillo-C<sub>6</sub> y anillo-N28#2 (código de simetría #2 = 1-x, -y, 1-z) son:  $d_{c-c}$  3.77 Å,  $d_{\pi\pi}$  3.60 Å,  $\alpha$  0.91°,  $\beta$  15.69°,  $\gamma$  20.35°. En el cristal, estas cadenas se conectan mediante enlaces de hidrógeno, en los que se deben implicar las moléculas de agua (figura RD50).

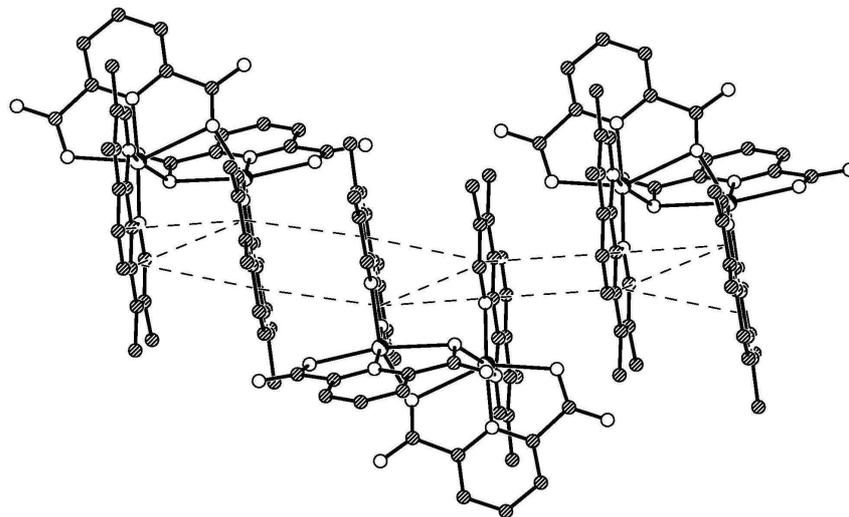


Figura RD 49 Cadenas multiapiladas de  $[\text{Cu}_2(\text{pdc})_2(\text{TMphen})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

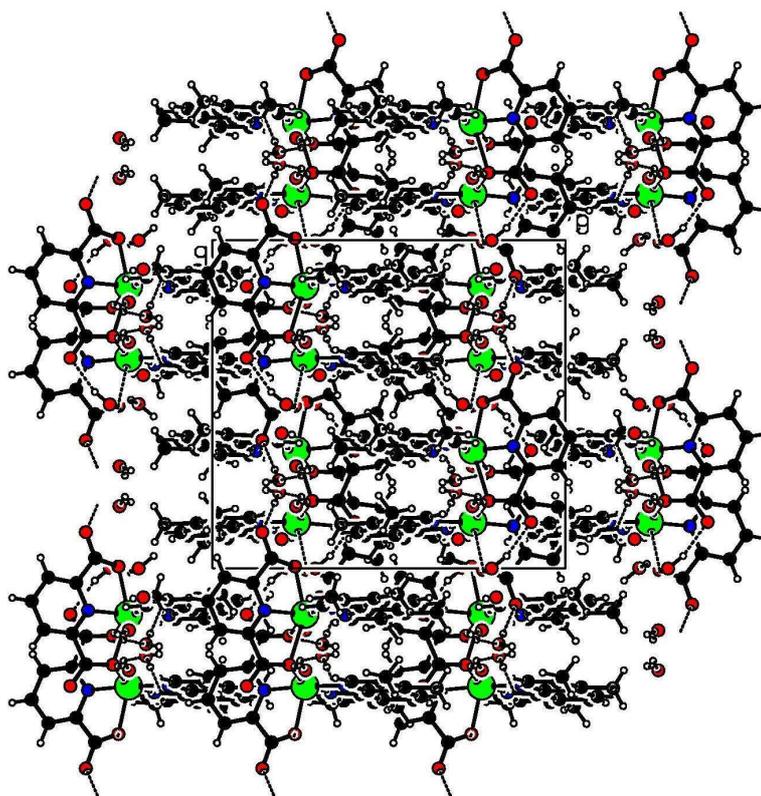


Figura RD 50 Conexión de cadenas multiapiladas por la red de enlaces de hidrógeno en la red de  $[\text{Cu}_2(\text{pdc})_2(\text{TMphen})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

El comportamiento termogravimétrico de estos compuestos se ajusta a fórmulas-TG  $[\text{Cu}_2(\text{pdc})_2(3,4,7,8\text{-TMphen})_2]\cdot 4.58\text{H}_2\text{O}$  (pérdida de agua entre 20 y 150 °C; experimental 8.158%, calculado 8.150%) y  $[\text{Zn}_2(\text{pdc})_2(3,4,7,8\text{-TMphen})_2]\cdot 3.8\text{H}_2\text{O}$  (pérdida de agua entre 40 y 150 °C; experimental 6.863%, calculado 6.832%). Los productos anhidros pirolizan los ligandos orgánicos, en dos etapas, con desprendimiento de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  y, en menor proporción, de  $\text{CO}$  o estos gases más  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$ , para dejar un residuo de  $\text{CuO}$  (480 °C) o  $\text{ZnO}$  (540 °C), como residuo, según proceda.

Los espectros IR de los compuestos 28 y 29 son muy similares entre sí, como corresponde a su isoestructuralidad. Las bandas características ( $\text{cm}^{-1}$ ) en el espectro del derivado de  $\text{Cu(II)}$  (28) se registran, para los cromóforos representativos, a: Para el agua,  $\nu_{\text{as}} \sim 3434$ ,  $\nu_{\text{s}} \sim 3250$ ,  $\delta$  1620; para carboxilato de pdc,  $\nu_{\text{as}}$  1620,  $\nu_{\text{s}}$  1384: para la deformación "fuera del plano" de los C-H aromáticos,  $\pi(\text{C-H})$ , de pdc y/o de 3,4,7,8-TPhphen, 782 y 723. No se aprecian diferencias para los grupos carboxilato, monodentado y puente-O monoatómico de pdc. El espectro electrónico del compuesto 28 muestra una banda con máxima absorción a 735 nm ( $13605 \text{ cm}^{-1}$ ) seguida de otra, muy ensanchada y algo asimétrica, en torno a 1140 nm ( $8780 \text{ cm}^{-1}$ ).

Particularmente interesante resultó el espectro RSE, a temperatura ambiente (figura RD51). Puestos en contacto con el Prof. L. M<sup>a</sup>. Lezama Diago, de la Universidad del País Vasco, se registraron nuevamente los espectros RSE de muestras policristalinas, en los intervalos de temperatura 4.2-300 K y 100-300 K, operando en banda X y Q, respectivamente. A pesar de que la gran anchura de las señales no permite una buena resolución, el espectro registrado en banda Q a temperatura ambiente (figura RD52 Fig. RSE-Lezama) parece corresponder a un sistema de estado triplete ( $S = 1$ ,  $2S + 1 = 3$ ) con un importante desdoblamiento a campo nulo [98, 99]. Esta hipótesis está apoyada por el hecho de que tanto los espectros de banda X como los de banda Q muestran las llamadas señales de "campo mitad" (esto es transiciones prohibidas  $\Delta M_s = 2$ , inviábiles en sistemas con  $S=1/2$ ). La observación de un espectro de este tipo estaría en buen acuerdo con la presencia de dímeros de  $\text{Cu(II)}$  magnéticamente aislados unos de otros.

Excluyendo el término del intercambio magnético isotrópico ( $-2JS_1S_2$ , por ser mucho más grande) y asumiendo que los tensores  $\mathbf{g}$  y  $\mathbf{D}$  tienen sus ejes principales

coincidentes, la descripción de un sistema como éste puede hacerse mediante el siguiente Hamiltoniano de spin:

$$H = \beta S \cdot g \cdot H + D[S_z^2 - S(S + 1) / 3] + E(S_x^2 + S_y^2)$$

donde D y E son los parámetros que caracterizan las componentes axial (D) y ecuatorial (E) del desdoblamiento a campo nulo y que probablemente tienen contribuciones originadas tanto por las interacciones dipolares como por las pseudo-dipolares. Dado que los espectros registrados carecen de la adecuada resolución, no es posible determinar directamente los valores principales de los tensores **g** y **D** a partir de las posiciones de las seis transiciones permitidas  $\Delta M_s = 1$ , marcadas en la figura utilizando las ecuaciones de Wasserman [100]. Por ello, los parámetros del Hamiltoniano de espín tuvieron que ser calculados comparando el espectro experimental con los generados mediante un programa de simulación (WINEPR-SimFonia, versión 1.25, Bruker Analytische Messtechnik GmbH), programa que aplica la teoría de perturbaciones hasta el segundo orden. Los parámetros fueron optimizados mediante la simple técnica de prueba-error, obteniéndose los siguientes valores:

$$g_x = 2.086, g_y = 2.054, g_z = 2.300, D = 0.044 \text{ cm}^{-1} \text{ y } E = 0.013 \text{ cm}^{-1}.$$

Los valores de g calculados indican que la principal contribución a la función de ondas del estado fundamental debe atribuirse a los orbitales  $d_{x^2-y^2}$ , en consonancia con la topología de octaedro alargado (tipo 4+1+1) que tienen sendos el cromóforos  $\text{CuN}_3\text{O}_3$  en el complejo dinuclear de compuesto 28. Por otra parte, las interacciones dipolo-dipolo, inducidas por la corta separación en  $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$  (3.307(1) Å) en el complejo dinuclear, son bastante intensas como para justificar el desdoblamiento de campo cero observado en estos espectros RSE.

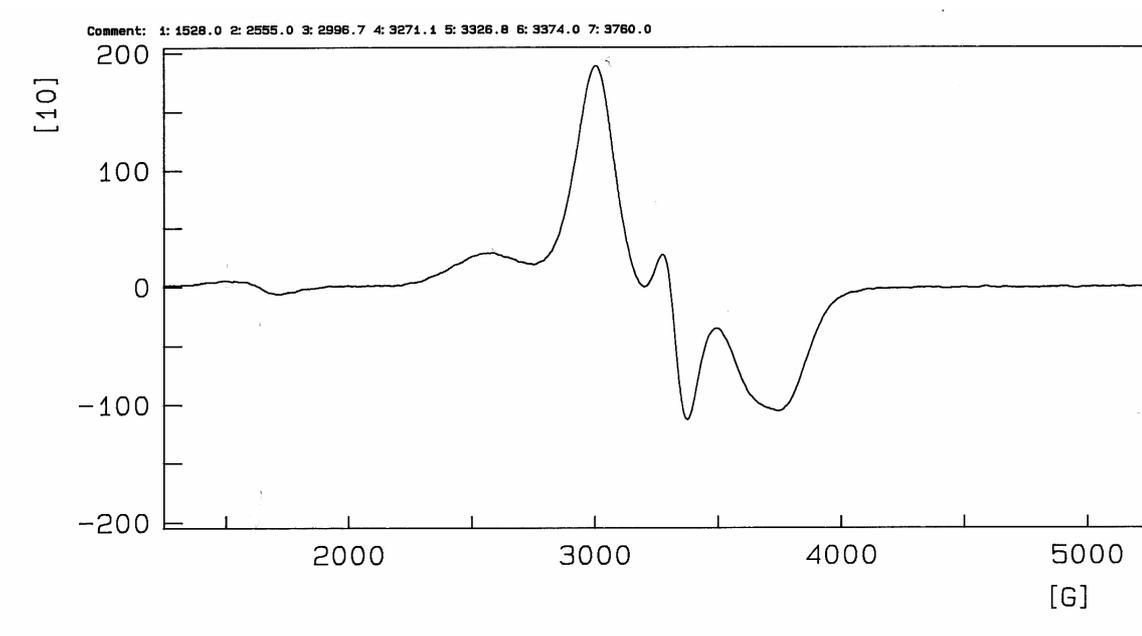


Figura RD 51 Espectro RSE de  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pdc})_2(\text{TMphen})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  en banda X, a temperatura ambiente.

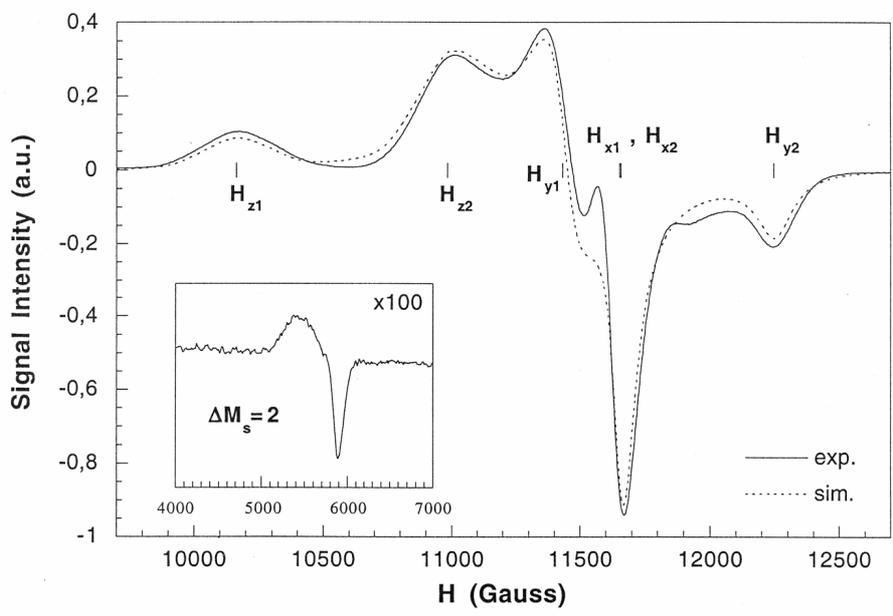


Figura RD 52 Espectro RSE de  $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{pdc})_2(\text{TMphen})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  en banda Q, a temperatura ambiente.

#### III.4. Derivado de 2,6-piridin-dicarboxamida.

Entre los objetivos fundamentales de este Trabajo de Tesis Doctoral no se contempló, como prioritario, la idea de usar ligandos auxiliares que se comportaran como quelantes tridentados, pese a contar con algunos antecedentes entre los que figura, como caso singular, el complejo ternario  $[\text{Cu}(\text{pdc})(2,6\text{-bhpy})]$  [84] donde 2,6-bhpy es 2,6-bis-(hidroximetil)piridina. En este contexto, se contempló la posibilidad de usar como ligando auxiliar 2,6-piridina-dicarboxamida (pdcam), que es un producto comercial. Hecha la oportuna consulta en la base estructural CSD (versión 5.25, actualización abril 2004), se llegó a la conclusión de que se disponía de la estructura cristalina de pdcam así como de un cierto número de derivados metálicos con diversos derivados N,N'-sustituidos de pdcam. Entre esta información, se dispone de evidencias suficientes para comprender que, en forma aniónica,  $\text{R}_2\text{pdcam-2H}$ , estos ligandos di-aniónicos implican ambos nitrógenos amídicos en la coordinación del metal. En contraste los ligandos neutros  $\text{R}_2\text{pdcam}$  prefieren usar sus oxígenos amídicos como dadores para la quelación de Cu(II). [85] Un comportamiento similar al observado para complejos de Cu(II) con  $\text{R}_2\text{pdcam}$  ha sido puesto de manifiesto para ligandos neutros de tipo  $\text{R}_4\text{pdcam} = \text{N,N,N',N'}$ -tetrakis-pdcam [86].

Esta situación nos llevó a abordar una contribución singular [87] en la que informamos sobre la estructura cristalina y molecular de  $[\text{Cu}(\text{pdc})(\text{pdcam})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (compuesto 30). Cristaliza en el sistema Monoclínico grupo espacial  $\text{P2}_1/\text{c}$ . Con datos tomados a 293(2) K, la estructura se afinó hasta  $R_1 = 0.038$ . En este compuesto, la molécula compleja presenta un entorno octaédrico alargado, tipo 4+2, para el Cu(II) (figura RD53). En este poliedro de coordinación los dos enlaces más cortos son Cu-N(pdc) y Cu-N(pdcam), mientras que los más largos, *trans*-apicales, son dos enlaces Cu-O(pdcam), con los dadores O-amida, con distancias de enlace muy próximas a 2.30 Å. La rigidez conformacional de los ligandos pdc y pdcam es responsable de que los correspondientes ángulos-*trans*, O(carboxilato)-Cu-O(carboxilato) ( $159.24(7)^\circ$ ) y O(amida)-Cu-O(amida) ( $150.97(7)^\circ$ ) sean significativamente más cerrados que el ángulo *trans*- N(pdc)-Cu-(pdcam) ( $175.85(9)^\circ$ ). Así mismo y, por la misma razón, ambos

ligandos quelantes son virtualmente planos (dentro del límite 0.018 Å para pdc y 0.079 Å para pdcam), definiendo un ángulo diedro entre sí de 88.4°, es decir, con una disposición relativa próxima a la perpendicularidad. La leve desviación de la planaridad, observada para pdcam, puede deberse a la implicación de sus grupos amido en enlaces de hidrógeno, de tipo N-H...O (agua o carboxilato) (tabla RD18). En este cristal también los enlaces polares O-H de las moléculas de agua se implican en este tipo de interacciones con oxígenos carboxilato o de agua como aceptores. El cristal consiste en una red 3D estabilizada por enlaces de hidrógeno donde están ausentes las interacciones  $\pi,\pi$  entre las partes aromáticas de sendos ligandos quelantes. Desde el punto de vista conformacional, es interesante observar que tanto las distancias del enlace Cu-N como de los enlaces Cu-O respetan el orden de ligandos pdc < pdcam, muy probablemente debido a que pdc es un anión divalente mientras pdcam es un ligando neutro. Como consecuencia, el quelante pdc impone una configuración *mer*-NO<sub>2</sub>(ecuatorial), lo que conlleva al pdcam a adoptar una configuración *mer*-N(ecuatorial) + O<sub>2</sub>(apical). A la vista de estos datos y de otros correspondientes a compuestos ternarios de Cu(II), pdc y ligandos fenantrolínicos, debe apreciarse que sendos quelantes son los suficientemente flexibles como para coordinar su dador N entre los cuatro más próximos a este metal y sus dadores O en las posiciones *trans*-apicales/distales.

En el nuevo compuesto 30, los enlaces Cu-O(amida) son más largos que los observados en compuestos análogos donde el dador O(amida) se coordina al Cu(II) ocupando una posición ecuatorial, es decir, entre las cuatro más próximas de su entorno tal como ocurre en los compuestos [Cu(tepdcam)Cl<sub>2</sub>] (2.177(2) y 2.143(2) Å) y [Cu(tepdcam)Cl(ClO<sub>4</sub>)] (2.021(2) y 1.990(2) Å), donde tepdcam es N,N,N',N'-tetraetil-pdcam [88] o como en [Cu(2,3-pzdcam)<sub>2</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>] (1.899(5) Å), siendo pzdcam = 2,3-pirazina-dicarboxamida [89]. No obstante, la distancia de enlace Cu-O(amida) en el nuevo compuesto, es similar a enlaces Cu-O(amida, apical) en los complejos [Cu(ADA)(Him)] (2.322(2) Å, coordinación tipo 4+1 [90]) y [Cu(HADA)<sub>2</sub>] (2.380(2) Å coordinación tipo 4+2 [91]), donde H<sub>2</sub>ADA es el ácido N-carbamoilmetiliminodiacético.

El espectro IR (cm<sup>-1</sup>) muestra bandas debidas a los cromóforos del grupo funcional amida primaria ( $\nu_{as}NH_2$  3373,  $\nu_sNH_2$  3113,  $\nu$  C=O 1678, y  $\delta$  NH<sub>2</sub> 1646 (esta última banda solapada con la de  $\delta$  H<sub>2</sub>O)). Los modos de tensión de grupos carboxilato

producen las bandas esperadas a 1590 ( $\nu_{as}$ ) y 1370 ( $\nu_s$ ). El modo de deformación  $\pi(\text{C-H})$  de aromáticos genera dos bandas definidas a 765 y 749  $\text{cm}^{-1}$ . En corriente de aire seco, el compuesto se muestra algo inestable y descompone con una fórmula-TG  $[\text{Cu}(\text{pdc})(\text{pdcam})]\cdot 0.95\text{H}_2\text{O}$ . Pierde el agua restante (65-180°C) y piroliza los ligandos orgánicos produciendo  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  y, los óxidos de nitrógeno  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$  y  $\text{NO}_2$ , pero no  $\text{NH}_3$ , dejando un óxido,  $\text{CuO}$ , hacia 500°C.

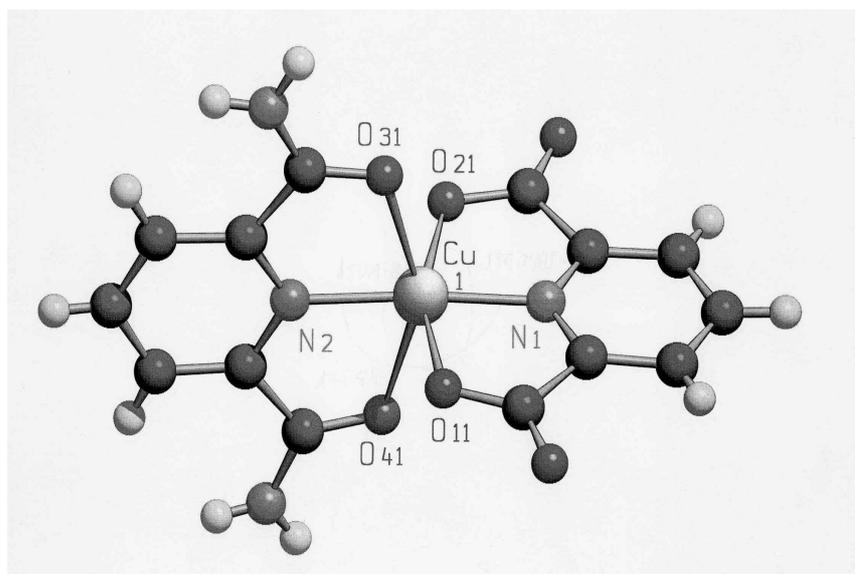


Figura RD 53 Estructura de  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pdc})(\text{pdcam})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Tabla RD18.Enlaces de hidrógeno en el cristal de [Cu(pdc)(pdcam)]·2H<sub>2</sub>O.

Table 7. Hydrogen bonds for compound 30 (c-289) [A and deg.].				
_____				
_____				
D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(DHA)
N(31)-H(31A)...O(12)#1	0.82	1.97	2.781(3)	168.4
N(31)-H(31B)...O(1)	0.91	2.04	2.902(3)	157.6
N(41)-H(41A)...O(2)#2	0.78	2.17	2.922(3)	161.6
N(41)-H(41B)...O(2)#3	0.84	2.02	2.856(3)	172.5
O(1)-H(1A)...O(22)#4	0.80	2.04	2.819(3)	163.0
O(1)-H(1B)...O(11)#5	0.76	1.96	2.713(3)	176.0
O(2)-H(2A)...O(21)#6	0.75	1.96	2.709(2)	172.2
O(2)-H(2B)...O(1)#7	0.69	2.22	2.844(3)	152.0
_____				
_____				
Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:				
#1 $x+1/2, -y+1/2, z-1/2$ #2 $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$				
#3 $-x-1/2, y-1/2, -z+1/2$ #4 $-x+3/2, y+1/2, -z+1/2$				
#5 $x+1, y, z$ #6 $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$ #7 $x-1, y, z$				

#### **IV. CONSIDERACIONES FINALES**

Los resultados aportados por el presente estudio incluyen estructuras de catorce “complejos de esfera externa” que son sales de aniones bis-quelato  $[M^{II}(\text{pdc})_2]^{2-}$  y cationes bencimidazolio<sup>+</sup>, adeninio<sup>+</sup>, 2,6-diaminopurinio(1+), citosinio(1+) o isocitosinio(1+). Los datos disponibles, a este respecto, ponen de manifiesto la existencia de dos series isoestructurales para sales de bencimidazolio(1+), o de adeninio(1+), con cuatro o cinco centros metálicos M(II) diferentes, respectivamente. Hasta la fecha no ha sido posible cristalizar adecuadamente la sal de  $\text{H}_2\text{bim}^+$  con el anión  $[\text{Mn}^{II}(\text{pdc})_2]^{2-}$ . Teniendo en cuenta que estas series isoestructurales son, en cierto modo, comparables a las descritas por MacDonald y col. para cationes imidazolio(1+) [26] o 2-metil-imidazolio(1+) [27], sería interesante abordar, a corto plazo, la posibilidad de obtener cristales bi-metálicos de este tipo de combinaciones y, en particular, intentar aislar una sal de tipo  $(\text{H}_2\text{Bim})_2[\text{M}^{II}(\text{pdc})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  conteniendo Mn(II) y Cu(II) u otro ion metálico M(II) distinto de Mn(II). A este respecto, desde nuestro Grupo, hemos establecido contacto con MacDonald y col. para abordar estas cuestiones, en lo que sería una estancia corta de quien hoy presenta la Tesis Doctoral. La isoestructuralidad de las series de sales de  $[M^{II}(\text{pdc})_2]^{2-}$  contrasta con los diferentes edificios cristalinos encontrados para sales del anión  $[M^{II}(\text{pdc})_2]^{2-}$  (M(II) = Cu o Co) y 2,6-diaminopurinio1+. Los datos disponibles sobre sales de cationes citosinio(1+) e isocitosinio(1+) permiten contemplar, como perspectivas de futuro, variadas posibilidades, como extender las sales establecidas a compuestos análogos con M(II) distinto de Cu(II), y en particular, tratar de preparar sales de  $\text{icytH}^{2+}$  o de bencimidazolio<sup>+</sup> y de purinio<sup>+</sup>, pero conteniendo un solo catión y  $[M^{II}(\text{Hpdc})(\text{pdc})]^{+}$ . No debe descartarse que, desde el, punto de vista de la ingeniería cristalina, se pueda abordar la síntesis de compuestos análogos a los aquí descritos con quelantes estrechamente relacionados con el pdc, como por ejemplo puede ser el 2,3-pdc.

Con respecto de los resultados disponibles sobre compuestos ternarios de M(II), pdc y adenina, resulta interesante resaltar la disponibilidad de dos complejos diferentes donde M(II) = Cu(II), uno mono-nuclear y otro di-nuclear, así como la de tres hidratos distintos para compuestos *trans*- $[\text{Co}^{II}(\text{pdc})(\text{Hade})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , con  $n = 0, 1$  ó  $3$ . Para los casos con  $N = 0$  ó  $3$  se dispone también de estructuras de compuestos análogos con M(II) = Zn(II), aunque sólo los complejos que cristalizan con tres moléculas de agua constituyen un ejemplo más de compuestos isoestructurales. No parece demasiado probable, por razones de la tendencia a dar entornos octaédricos de metales M(II) con M

= Co o Ni o incluso Mn, que puedan prepararse complejos con adenina  $\mu$ -N3,N7 puente, aunque las expectativas en este sentido con  $M = \text{Zn}$  ( $3d^{10}$ ) pudieran ser más razonables. Desde luego, visto lo visto, esfuerzos adicionales deberán hacerse para definir con más precisión las condiciones experimentales en que pueden obtenerse diferentes compuestos de fórmula general  $\text{trans-}[M^{\text{II}}(\text{pdc})(\text{Hade})(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

Poco antes de escribir estas líneas, se obtuvieron cristales únicos de dos compuestos ternarios, cuya caracterización estructural sirve de soporte a las “Consideraciones finales”, que se vienen ahora haciendo. Sin ánimo de alargarlas en exceso, parece oportuno hacer una breve referencia a ellos.

El compuesto  $[\text{Cu}_2(\text{pdc})_2(\mu\text{-N6,N7-Hdap})_2]\cdot 2\text{Hdap}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (compuesto 31) es dinuclear (datos tomados a 100(2) K, afinamiento estructural a  $R_1 = 0.045$ ). En él, la coordinación de cada centro metálico es tipo 4+1 y la dinuclearidad se construye sobre la base de una sorprendente función  $\mu$ -N6,N7-bidentada-puente de la nucleobase Hdap, que coordina su dador heterocíclico N7 a un centro metálico y su dador exocíclico N6 al otro centro metálico (figura RD54). Nótese que el átomo dador exocíclico N6 conduce a la formación del enlace más largo, de 2.636(2) Å, en el referido entorno tipo 4+1. Los centros metálicos de esta molécula dinuclear, centrosimétrica, están separados 4.815(2) Å. De este compuesto interesan, en particular, ser resaltados los siguientes detalles:

1) La abundancia de enlaces de hidrógeno que existen en el cristal no incluye interacción “intra-molecular inter-ligandos” alguna, que pueda reforzar el enlace coordinado Cu1-N7, pero sí la implicación del dador hexocíclico N6 como ligando apical del Cu1#1 (código de simetría  $1\# = -x+1/2, -y+1/2, -z$ ). Esta función  $\mu$ -N6,N7-Hdap puente, contrasta con la coordinación  $\mu$ -N7,N9-Hdap puente establecida por nuestro Grupo para un compuesto ternario  $[\text{Cu}_2(\text{MOpheida})_2(\mu\text{-N7,N9-Hdap})]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , donde el quelante MOpheida es N-(p-metoxifenil)iminodiacetato(2-) [92], y también, con la función  $\mu$ -N2,N7,N9-tridentada-puente establecida por nosotros para el compuesto tetranuclear  $[\text{Cu}_4(\text{glygly})_4(\mu\text{-N2,N7,N9-Hdap})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 12\text{H}_2\text{O}$  [glygly = glicilglicinato(2-)] [93], donde cada uno de los ligandos Hdap hace de puente entre tres centros metálicos. Para uno de ellos utiliza su dador hexocíclico N2 formando un enlace de 2.800(2) Å.

2) En el nuevo compuesto dinuclear (31) se da la circunstancia de que la nucleobase Hdap es tanto ligando puente dinucleante como solvato. Esta circunstancia se da, también, en el compuesto  $[\text{Cu}(\text{ADA})(\text{N7-Hdap})]\cdot(\text{Hdap})\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  [94], donde sendas nucleobases mantienen una notable interacción- $\pi,\pi$  que implica tanto a sus anillos de seis como de cinco miembros, entre sí, con una disposición casi paralela y algo deslizada de sendas nucleobases.

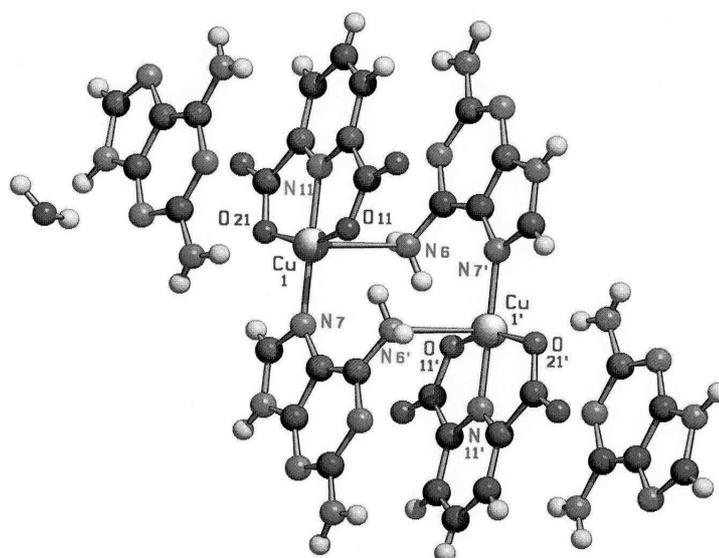


Figura RD 54 Estructura de  $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{pdc})_2(\mu\text{-N6,N7-Hdap})_2]\cdot 2\text{Hdap}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Por otra parte, también se ha resuelto la estructura del compuesto *trans*-[Cu(pdc)(Hicyt)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>], con datos tomados a 298(2) K y afinamiento estructural hasta  $R_1 = 0.033$ . La figura RD55 reproduce esta molécula, que es un compuesto ternario, donde el Cu(II) adopta una coordinación tipo 4+1+1, siendo los dadores *trans*-apicales sendos ligandos aqua, que forman enlaces de 2.357 y 2.590(2) Å. La nucleobase Hicyt se reconoce con el quelato Cu-pdc mediante la formación del enlace coordinado Cu1-N13 (1.986(2) Å) reforzado por el enlace de hidrógeno intra-molecular inter-ligandos N14-H14A...O4 (2.716(2) Å, 158.1°). Es interesante señalar que, en el cristal de este compuesto, pares de moléculas complejas se relacionan (código de simetría = 2-x, 1-y, -z) por una interacción- $\pi,\pi$  entre sus nucleobases, que se disponen en paralelo ( $d_{c-c}$  3.75 Å,  $d_{\pi,\pi}$  3.46 Å,  $\alpha$  0.00°,  $\beta = \gamma$  22.72°).

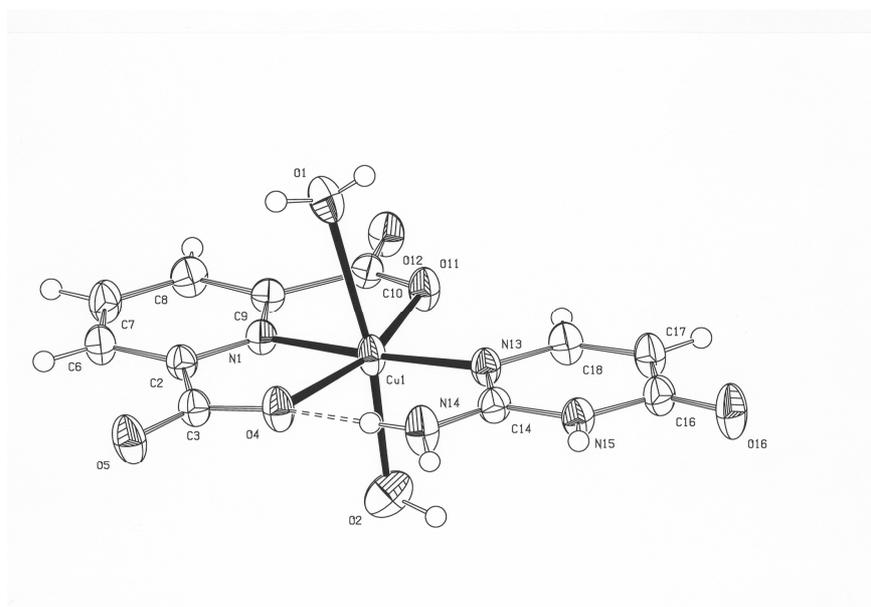


Figura RD 55 Estructura de *trans*-[Cu<sup>II</sup>(pdc)(Hicyt)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].

En relación con compuestos ternarios conteniendo M(II), pdc y 1,10-fenantrolina o un derivado de ésta, como ligando auxiliar, nuestros resultados ponen de manifiesto un panorama desigual en el que los tres compuestos que contienen 1,10-fenantrolina (phen) son esencialmente diferentes, los dos o tres compuestos que contienen 1,10-fenantrolina 4,7-disustituidas (DMphen o DPhphen) constituyen ejemplos de isoestructuralidad, mientras que de los tres compuestos conteniendo tetrametilfenantrolina (TMphen) sólo con M = Cu o Zn son isoestructurales, pero no el compuesto análogo con M = Ni. Nótese que los derivados isoestructurales con 4,7-DMphen contienen M = Ni, Cu o Zn, mientras que los derivados de 1,10-phen no sustituida con M = Co, Ni o Cu, son de composición y estructura notoriamente distinta. A la luz de estos datos, y de otros aportados por la bibliografía, parece evidente que nuestra capacidad para preparar compuestos ternarios, isoestructurales o no, requiere de un relevante esfuerzo adicional.

La aportación de la estructura del compuesto [Cu(pdc)(pdcam)]·2H<sub>2</sub>O, que se suma al conocimiento estructural de su análogo [Cu(pdc)(2,6-bhpy)], apunta la posibilidad de preparar compuestos análogos a éstos, pero con M distinto de Cu.

## **V. CONCLUSIONES / CONCLUSIONS**

A partir de la consideración de resultados originales y su discusión, que se aportan en esta Tesis Doctoral, se deducen las siguientes **Conclusiones**:

*Relativas a complejos de esfera externa derivados de aniones bis-quelatos  $[M^{II}(pdc)_2]^{2-}$  y cationes heterocíclicos N-protonados.*

1. Los cationes bencimidazolio(1+) y adeninio(1+) conducen a las series isoestructurales  $(H_2bim)_2[M^{II}(pdc)_2] \cdot 3H_2O$  con  $M = Co$  (**1**),  $Ni$  (**2**),  $Cu$  (**3**) o  $Zn$  (**4**) y  $(H_2ade)_2[M^{II}(pdc)_2] \cdot 3H_2O$  con  $M = Mn$  (**5**),  $Co$  (**6**),  $Ni$  (**7**)  $Cu$  (**8**) o  $Zn$  (**9**), análogas a las descritas en bibliografía por MacDonald y cols. para cationes imidazolio(1+) o 2-metilimidazolio(1+).

2. No obstante, los cationes bencimidazolio(1+) se apilan por pares anti-paralelos, mediante interacciones- $\pi, \pi$ , y se reconocen con los aniones bis-quelato y el agua no coordinada en una red 3D de enlaces de hidrógeno. Los cationes adeninio(1+) constituyen pares de tautómeros A:B, protonados en los átomos N1 y N9 o N3 y N7, respectivamente, enlazados por dos puentes de hidrógeno y casi coplanares. Estos pares se unen por un puente de hidrógeno, disponiéndose en perpendicular, dando escaleras  $(A:B)_n$ . El cristal es una red 3D de enlaces de hidrógeno, que alberga aniones bis-quelato y moléculas de agua en los huecos generados entre “escaleras” de cationes.

3. En claro contraste, las sales  $(H_2dap)_2[M^{II}(pdc)_2] \cdot nH_2O$ , con  $M = Cu$  o  $Co$  y  $n = 4$  ó  $6$ , respectivamente, no son isoestructurales.

3.1 En el cristal de  $(H_2dap)_2[Cu^{II}(pdc)_2] \cdot 4H_2O$  (**10**), los cationes 2,6-diaminopurinio(1+) tienen sus protones dissociables en N3 y N7, pero son no equivalentes, constituyendo pares homo-catiónicos,  $\{H_2dap(1)^+\}_2$  y  $\{H_2dap(2)^+\}_2$ , que se construyen con dos enlaces de hidrógeno, utilizando N1 como aceptor y un enlace N6-H o N2-H como dador, respectivamente. Estos pares de cationes se alternan, en perpendicular,

generando escaleras, que se asocian con los aniones bis-quelato y el agua en una red 3D.

3.2 En la red 3D de enlaces de hidrógeno del cristal de  $(\text{H}_2\text{dap})_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{pdc})_2]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (**11**), también existen dos cationes no equivalentes  $(\text{H}_2\text{dap}(1))^+$  y  $(\text{H}_2\text{dap}(2))^+$ , pero solo uno de ellos se asocia en pares mediante un enlace de hidrógeno.

4. El catión citosinio(1+) produce las sales  $(\text{H}_2\text{cyt})[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pdc})(\text{Hpdc})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (**12**) y  $(\text{H}_2\text{cyt})_2[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pdc})_2]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (**13**), mientras con el catión isocitosinio(1+) sólo se ha cristalizado la sal  $(\text{H}_2\text{icyt})_2[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pdc})_2]$  (**14**).

4.1 En el cristal del compuesto **12**, existen cadenas de aniones  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pdc})(\text{Hpdc})]^-$  asociadas por enlaces de hidrógeno O-H(carboxílico, Hpdc)···O(carboxilato, pdc), que generan láminas 2D, por apilamientos- $\pi,\pi$  entre anillos aromáticos de ligandos Hpdc o pdc. Estas láminas 2D conectan con cationes  $\text{H}_2\text{cyt}^+$ , mediante enlaces de hidrógeno, generando una estructura con canales, donde se albergan las moléculas de agua.

4.2 En el compuesto **13** existen dos cationes  $\text{H}_2\text{cyt}^+$  y dos ligandos pdc no equivalentes, de modo que sólo uno de cada tipo ( $\text{H}_2\text{cyt}^+$  y pdc) se implica en apilamientos- $\pi,\pi$ , por pares.

4.3 En el cristal del compuesto **14**, que consiste en una red 3D de enlaces de hidrógeno, existen, también, dos cationes  $\text{H}_2\text{cyt}^+$  y dos ligandos pdc no equivalentes, pero las interacciones- $\pi,\pi$  entre anillos aromáticos o las moléculas de agua están ausentes.

*Relativas a complejos ternarios producidos por quelatos  $[\text{M}^{\text{II}}(\text{pdc})]$  y nucleobases.*

5. En un comportamiento hasta ahora sin precedentes, el quelato  $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pdc})$  se ha mostrado capaz de reaccionar con adenina para dar dos compuestos diferentes,  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pdc})(\text{N7-Hade})(\text{H}_2\text{O})]$  (**15**) y  $[(\text{H}_2\text{O})(\text{pdc})\text{Cu}^{\text{II}}(\mu\text{-N3,N7-Hade})\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pdc})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**16**), mientras que los quelatos  $\text{M}^{\text{II}}(\text{pdc})$  con  $\text{M} = \text{Co}$  o  $\text{Zn}$  producen *trans*-

$[M^{II}(\text{pdc})(\text{N7-Hade})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , con  $n=0$  (**17-A** y **18-B**), 1 (**17-B**) ó 3 (**17-C** y **18-C**). De éstos últimos, sólo los tri-hidratos **17-C** y **18-C** son isoestructurales.

5.1 El reconocimiento molecular quelato-nucleobase en **15** representa la formación del enlace coordinado Cu-N7(Hade) y el refuerzo por enlace de hidrógeno intra-molecular inter-ligandos N6-H $\cdots$ O(pdc, coordinado). En el complejo dinuclear de **16**, la función de ligando puente  $\mu$ -N3,N7-Hade supone, además del reconocimiento molecular referido para **15**, la formación adicional del enlace coordinado Cu-N3 y su refuerzo mediante el puente de hidrógeno intra-molecular inter-ligandos N9-H $\cdots$ O(pdc, coordinado). Estos resultados, junto con los antecedentes estrechamente relacionados, revelan que el potencial dador N1 de la adenina nunca se implica en la coordinación de esta nucleobase a un quelato “tipo Cu<sup>II</sup>(iminodiacetato)”. Además, la unión del quelato Cu<sup>II</sup>(pdc) y adenina, primero por N7 y segundo por N3, respeta la situación del protón disociable en el dador más básico N9, así como el orden de basicidad  $\text{N9} > (\text{N1}) > \text{N7} > \text{N3}$ , generalmente aceptado para Hade.

5.2 En los compuestos de fórmula general *trans*- $[M^{II}(\text{pdc})(\text{N7-Hade})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , donde  $M = \text{Co}$  o  $\text{Zn}$  y  $n = 0, 1$  ó  $3$ , el reconocimiento molecular quelato-nucleobase  $M^{II}(\text{pdc})\text{-Hade}$  supone, sin excepción, la formación del enlace coordinado  $M^{II}\text{-N7(Hade)}$  y el correspondiente refuerzo por la interacción intra-molecular inter-ligandos, N6-H $\cdots$ O(pdc, coordinado). Este modo de reconocimiento molecular, la quelación *mer*-tridentada de pdc y la coordinación octaédrica de Co(II) y de Zn(II), conllevan la disposición-*trans* de los ligandos aqua.

6. La estructura de la molécula *trans*- $[\text{Cu}^{II}(\text{pdc})(\text{N3-Hicyt})(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**31**) muestra que también la isocitosina se reconoce con el quelato Cu<sup>II</sup>(pdc) mediante el enlace coordinado Cu1-N3, reforzado por el enlace de hidrógeno intra-molecular inter-ligandos, N2(exocíclico)-H $\cdots$ O(pdc, coordinado). Este refuerzo representa la formación de un anillo de “seis miembros”, similar al puente N9-H $\cdots$ O formado en varios

complejos de iminodiacetatos de cobre(II) con adenina coordinada por el enlace Cu-N3(Hade).

7. La reacción entre el quelato  $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pdc})$  y la nucleobase 2,6-diaminopurina ha permitido establecer la estructura molecular y cristalina de  $[\text{Cu}^{\text{II}}_2(\text{pdc})_2(\mu\text{-N6,N7-Hdap})_2]\cdot 2\text{Hdap}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**32**), compuesto donde no existen enlaces de hidrógeno intramoleculares inter-ligandos. El modo de coordinación puente  $\mu\text{-N6,N7-Hdap}$  es novedoso, en sí mismo, e indica que reconocimiento molecular entre el quelato  $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pdc})$  y Hdap se realiza mediante un corto enlace coordinado Cu-N7(Hdap) a un centro metálico y un segundo enlace coordinado, bastante más largo, Cu'-N6(Hdap) al otro átomo Cu(II) de la molécula dinuclear.

*Relativas a complejos ternarios producidos por quelatos  $[\text{M}^{\text{II}}(\text{pdc})]$  y 1,10-fenantrolinas.*

8. La reacción entre quelatos  $\text{M}^{\text{II}}(\text{pdc})$  y 1,10-fenantrolina, en las condiciones de este estudio, han permitido establecer la estructura cristalina y/o molecular de:

$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{pdc})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**19**), descrito con anterioridad [54,55].

*cis*- $[\text{Ni}^{\text{II}}(\text{phen})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ni}^{\text{II}}(\text{pdc})_2]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (**20**), isotípico con sal de Zn(II) [60].

$[(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})\text{Cu}^{\text{II}}(\mu\text{-pdc})\text{Cu}^{\text{II}}(\text{phen})_2][\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pdc})_2]\cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (**21**)

De estos compuestos, cabe resaltar que **21** es una sal, cuyo catión es un complejo con mezcla de ligandos, que contiene  $\mu\text{-pdc}$  puente y dos entornos de coordinación algo diferentes para sus centros metálicos (4+1+1 y 4+1+1\*).

9. La reacción entre quelatos  $\text{M}^{\text{II}}(\text{pdc})$  y 1,10-fenantrolinas 4,7-disustituidas (DMphen y DPhphen) conduce a dos grupos de compuestos isoestructurales, de formulas:

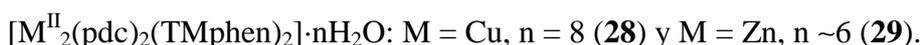
$[\text{M}^{\text{II}}(\text{pdc})(\text{DMphen})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , con M = Ni (**22**), Cu (**23**) y Zn (**24**)

$[\text{M}^{\text{II}}(\text{pdc})(\text{DPhphen})(\text{H}_2\text{O})]\cdot \text{H}_2\text{O}$ , con M = Co (**25**) y Cu (**26**).

9.1 En los cristales, los compuestos **22** a **24**, derivados de DMphen, cuyos sustituyentes metilo tienen escaso factor estérico, se originan cadenas multi-apiladas, implicando dos anillos del esqueleto de phen a cada lado, de modo similar a lo observado para  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{pdc})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**19**).

9.2 En los cristales de los compuestos **25** y **26**, las interacciones- $\pi,\pi$  son insignificantes y permiten concluir que, para los sustituyentes fenilo de 4,7-DPhphen, el “factor estérico” predomina sobre la “expresión de su aromaticidad”.

10. La reacción entre quelatos  $\text{M}^{\text{II}}(\text{pdc})$  y 3,4,7,8-tetrametil-1,10-fenantrolina ha permitido establecer la estructura cristalina y/o molecular de:



10.1 El compuesto molecular **27** contiene, en su cristal, pares de moléculas constituidos por una interacción- $\pi,\pi$  entre sus ligandos fenantrolínicos.

10.2 Los compuestos **28** y **29** son probablemente isoestructurales y su dinuclearidad se construye por la función O-puente monoatómico de sus ligandos pdc (Además de quelante tridentada). El apilamiento intramolecular de los ligandos TMphen conlleva un importante plegamiento del *core* dinuclear  $\text{M}^{\text{II}}_2\text{O}_2$ , a lo largo del eje O...O. Los espectros RSE del compuesto **28** permiten describir su molécula dinuclear como un sistema de estado triplete con un importante desdoblamiento a campo nulo.

*Relativas al complejo ternario producido por el quelato  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pdc})]$  y 2,6-piridin-dicarboxamida.*

11. Consistente con la estructura de  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pdc})(2,6\text{-bhpy})]$  (2,6-bhpy = 2,6-bis(hidroximetil)-piridina) descrita con anterioridad, se aporta la estructura del nuevo compuesto  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pdc})(\text{pdcam})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**30**), con un entorno tipo 4+2 para el Cu(II),

donde se observan las desigualdades de distancias de enlace  $\text{Cu-N}(\text{pdc}) < \text{Cu-N}(\text{pdcam})$  y  $\text{Cu-O}(\text{pdc}) \ll \text{Cu-O}(\text{pdcam})$ , que se explican por la rigidez conformacional de sendos ligandos quelantes y su desigual carga ( $\text{pdc}^{2-}$  y  $\text{pdcam}^0$ ).

Starting from the consideration of the original results and the discussion of what this dissertation contributes, the following **Conclusions** can be deduced:

*Relating to outer sphere complexes derived from bis-chelates  $[M^{II}(pdc)_2]^{2-}$  anions and heterocyclic N-protonated cations*

1. The bencimidazolium(1+) and adeninium(1+) cations generate an isostructural-type series  $(H_2bim)_2[M^{II}(pdc)_2] \cdot 3H_2O$  with M = Co (**1**), Ni (**2**), Cu (**3**) or Zn (**4**) and  $(H_2ade)_2[M^{II}(pdc)_2] \cdot 3H_2O$  with M = Mn (**5**), Co (**6**), Ni (**7**) Cu (**8**) or Zn (**9**), analogous to the compounds described in the bibliography by MacDonald et. al. for imidazolium(1+) or 2-metilimidazolium(1+) cations.

2. However, the bencimidazolium(1+) cations are stacked by anti-parallel pairs  $\pi, \pi$ -stacking interactions and are recognised with the bis-chelate anions and the non-coordinated water in a 3D network of hydrogen bonds. The adeninio(1+) cations constitute pairs of tautomers A:B, protonated in the N1 and N9 or N3 and N7 atoms, respectively, linked by two hydrogen bridges and almost coplanar. These pairs are linked by a hydrogen bridge, in perpendicular formation, giving (A:B)<sub>n</sub> ladders. The crystal is a 3D network of hydrogen bonds that house bis-chelate anions and water molecules in the spaces generated between cation “laddered chains.”

3. In clear contrast, the  $(H_2dap)_2[M^{II}(pdc)_2] \cdot nH_2O$  salts, with M = Cu or Co y n = 4 or 6, respectively, are not iso-structural.

3.1 In the  $(H_2dap)_2[Cu^{II}(pdc)_2] \cdot 4H_2O$  crystal (**10**), the 2,6-diaminopurinium(1+) cations have dissociable protons in N3 and N7, but they are equivalent, constituting homo-cationic pairs,  $\{H_2dap(1)^+\}_2$  y  $\{H_2dap(2)^+\}_2$ , which are built with two hydrogen bonds, using N1 as the acceptor and an N6-H or N2-H bond as a donor, respectively. These

cation pairs alternate, in perpendicular, generating laddered chains that are associated with the bis-chelate anions and the water in a 3D network.

3.2 In the 3D hydrogen bond network of the  $(\text{H}_2\text{dap})_2[\text{Co}^{\text{II}}(\text{pdc})_2]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  crystal (**11**), there are also two non-equivalent  $(\text{H}_2\text{dap}(1)^+ \text{ y } \text{H}_2\text{dap}(2)^+)$ , but only one of them is associated in pairs via a hydrogen bond.

4. The citosinium(1+) cation generates the  $(\text{H}_2\text{cyt})[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pdc})(\text{Hpdc})]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  salt (**12**) and  $(\text{H}_2\text{cyt})_2[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pdc})_2]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  salt (**13**), while the isocitosinium(1+) cation only crystallises the  $(\text{H}_2\text{icyt})_2[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pdc})_2]$  salt (**14**).

4.1 In the crystal from compound **12**, there are  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pdc})(\text{Hpdc})]^-$  anion chains associated by O-H(carboxylic, Hpdc)···O(carboxilate, pdc) hydrogen bonds, which generate 2D layers, by  $\pi,\pi$ -stacking between aromatic rings of Hpdc or pdc ligands. These 2D layers connect with  $\text{H}_2\text{cyt}^+$  cations via hydrogen bonds, generating a structure with canals where the water molecules are housed.

4.2 In compound **13** there are two  $\text{H}_2\text{cyt}^+$  cations and two non-equivalent pdc ligands, such that only one of each type ( $\text{H}_2\text{cyt}^+$  and pdc) is involved in the  $\pi,\pi$ -stacking by pairs.

4.3 In the crystal from compound **14**, which consists of a 3D network of hydrogen bonds, there are also two  $\text{H}_2\text{cyt}^+$  cations and two non-equivalent pdc ligands, but the  $\pi,\pi$ -interactions between aromatic rings and the water molecules are absent.

*Relating to ternary complexes generated by  $[\text{M}^{\text{II}}(\text{pdc})]$  chelates and nucleobases.*

5. In a behaviour up to now without precedent, the  $\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pdc})$  chelate has shown that it is capable of reacting to adenine to give two different compounds,  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pdc})(\text{N7-Hade})(\text{H}_2\text{O})]$  (**15**) and  $[(\text{H}_2\text{O})(\text{pdc})\text{Cu}^{\text{II}}(\mu\text{-N3,N7-Hade})\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pdc})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (**16**), while the  $\text{M}^{\text{II}}(\text{pdc})$  chelates with  $\text{M} = \text{Co}$  or  $\text{Zn}$  produce *trans*- $[\text{M}^{\text{II}}(\text{pdc})(\text{N7-$

Hade)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O, with n = 0 (**17-A** and **18-B**), 1 (**17-B**) or 3 (**17-C** and **18-C**). Of the latter, only the tri-hydrates **17-C** and **18-C** are iso-structural.

5.1 The chelate-nucleobase molecular recognition in **15** represents the formation of the coordinated Cu-N7(Hade) bond and the reinforcement by the N6-H···O(pdc, coordinated) inter-ligand, intra-molecular hydrogen bond. In the dinuclear complex from **16**, the function of the μ-N3,N7-Hade ligand bridge means, in addition to the molecular recognition referred to for **15**, the additional formation of the coordinated Cu-N3 link and their reinforcement via the N9-H···O(pdc, coordinated). These results, along with those tightly related antecedents, reveal that the potential N1 donor of the adenine is never involved in the coordination of this nucleobase to a “Cu(iminodiacetate)-type” chelate. In addition, the union of the Cu<sup>II</sup>(pdc) chelate and adenine, first by N7 and second by N3, respects the situation that the dissociable proton must be in the most basic N9 donor, as well as the N9 > (N1) > N7 > N3 basicity order accepted by Hade.

5.2 In the compounds of general formula *trans*-[M<sup>II</sup>(pdc)(N7-Hade)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O, where M = Co or Zn and n = 0, 1 or 3, the M<sup>II</sup>(pdc)-Hade chelate-nucleobase molecular recognition means, without exception, the formation of the coordinated M-N7(Hade) link and the corresponding reinforcement due to the N6-H···O(pdc, coordinated) inter-ligand, intra-molecular interaction. This mode of molecular recognition, the pdc mer-tridendate chelation and the Co(II) and Zn (II) octahedral coordination entails the *trans*-position of the water ligands.

6. The *trans*-[Cu<sup>II</sup>(pdc)(N3-Hicyt)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] molecule structure (**31**) shows that the isocytosine is also recognised with the Cu<sup>II</sup>(pdc) chelate via the coordinated Cu1-N3 link, reinforced by the N2(exocyclic)-H···O(pdc, coordinated) inter-ligand, intra-molecular hydrogen bond. This reinforcement represents the formation of the “six member” ring similar to the N9-H···O bridge formed in various complexes of copper(II) iminodiacetate with coordinated adenine by Cu-N3(Hade) link.

7. The reaction between the Cu<sup>II</sup>(pdc) chelate and the 2,6-diaminopurine nucleobase has made it possible to establish the molecular crystalline structure of [Cu<sup>II</sup><sub>2</sub>(pdc)<sub>2</sub>(μ-N6,N7-Hdap)<sub>2</sub>·2Hdap·2H<sub>2</sub>O (**32**), a compound where there are no inter-ligand, intra-molecular hydrogen bonds. The μ-N6,N7-Hdap bridge coordination mode is novel in itself and indicates that the molecular recognition between the Cu<sup>II</sup>(pdc) chelate and Hdap takes place via a short coordinated Cu-N7(Hdap) link to a metallic centre and a second coordinated link, significantly longer, Cu'-N6(Hdap) to another Cu(II) atom of the dinuclear molecule.

*Relating to ternary complexes produced by [M<sup>II</sup>(pdc)] chelates and 1,10-phenantrolines.*

8. The reaction between M<sup>II</sup>(pdc) chelate and 1,10-phenantroline, in the conditions of this study have made it possible to establish the crystalline and/or molecular structure of:

[Co<sup>II</sup>(pdc)(phen)(H<sub>2</sub>O)]·2H<sub>2</sub>O (**19**), structure described earlier [54, 55].

*cis*-[Ni<sup>II</sup>(phen)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>][Ni<sup>II</sup>(pdc)<sub>2</sub>]·7H<sub>2</sub>O (**20**), related with a Zn(II) salt [60].

[(H<sub>2</sub>O)(phen)Cu<sup>II</sup>(μ-pdc)Cu<sup>II</sup>(phen)<sub>2</sub>][Cu<sup>II</sup>(pdc)<sub>2</sub>]·10H<sub>2</sub>O (**21**)

Of these compounds, it is important to note that **21** is a salt, whose cation is a complex with a ligand mixture that contains a μ-pdc bridge and two coordination environments somewhat different in their metallic centres (4+1+1 y 4+1+1\*).

9. The reaction between M<sup>II</sup>(pdc) chelates and 4,7-disubstituted 1,10-phenantrolines (DMphen y DPhphen) generates two groups of iso-structural compounds of the formulas:

[M<sup>II</sup>(pdc)(DMphen)(H<sub>2</sub>O)]·4H<sub>2</sub>O, with M = Ni (**22**), Cu (**23**) y Zn (**24**)

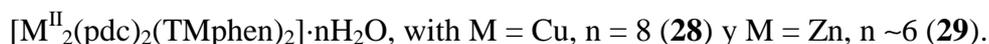
[M<sup>II</sup>(pdc)(DPhphen)(H<sub>2</sub>O)]·H<sub>2</sub>O, with M = Co (**25**) y Cu (**26**).

9.1 In the crystals, the compounds **22** to **24**, derived from DMphen, whose methyl compounds have a scant steric factor, multi-stacked chains,

involving the phen structure rings on each side, similar to that observed for  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{pdc})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (**19**).

9.2 In the crystals from compounds **25** and **26**, the  $\pi,\pi$ -interactions are insignificant and make it possible to conclude that, for the phenyl compounds of DPhphen, the “steric” factor predominates over the “aromatic quality.”

10. The reaction between  $\text{M}^{\text{II}}(\text{pdc})$  chelates and 3,4,7,8-tetramethyl-1,10-phenantroline has made it possible to establish the crystalline and/or molecular structure of:



10.1 The molecular compound **27** contains, in its crystal, pairs of molecules made up of a  $\pi,\pi$ -interaction between the phenantroline ligands.

10.2 The compounds **28** and **29** are probably iso-structural and their dinuclearity is constructed by the monoatomic O-bridge function of their pdc ligands in addition to tridentate chelate). The intra-molecular stacking of the TMphen ligands entails an important fold of the  $\text{M}^{\text{II}}_2\text{O}_2$  dinuclear *core* along the O...O axis. The RSE spectra of the compound **28** makes it possible to describe its dinuclear molecule as a triplet state system with an important zero-field splitting.

*Relating to the ternary complex produced by the  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pdc})]$  chelate and 2,6-pyridin-dicarboxamide.*

11. Considering the  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pdc})(2,6\text{-bhpy})]$  (2,6-bhpy = 2,6-bis-(hidroximethyl)-pyridine) structure described earlier, the structure of a new compound  $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{pdc})(\text{pdcam})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  is described (**30**), with a 4+2-type environment for Cu(II), where the different distances between the  $\text{Cu-N}(\text{pdc}) < \text{Cu-N}(\text{pdcam})$  link and the Cu-

O(pdc)  $\ll$  Cu-O(pdcam) link are observed, which is explained by the conformational rigidity of both chelate ligands and their unequal charge (pdc<sup>2-</sup> and pdcam<sup>0</sup>).

## xx. BIBLIOGRAFÍA

- [1] F. Takusawa, K. Hisotsu, A. Shimada. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 46 (1973) 2020.
- [2] V. Carranza-Téllez, B. Sánchez-Gaytán, S. Bernés, E. González-Vergara. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 58 (2002) 228.
- [3] M. B. Cingi, A. C. Villa, C. Guastini, M. Nardelli. *Gazz. Chim. Ital.*, 101 (1971) 825.
- [4] Chengzhi Xie, Zefeng Zhang, Xiaoqing Wang, Xuanwen Liu, Guangqiu Shen, Ruji Wang, Dezhong Shen. *J. Coord. Chem.*, 57 (2004) 1173.
- [5] M. Koman, J. Moncol, D. Hudecova, B. Dudova, M. Melnik, M. Korabik, J. Mrozinski. *Pol. J. Chem.*, 75 (2001) 957.
- [6] E. E. Sileo, G. Rigotti, B. E. Rivero, M. A. Blesa. *J. Phys. Chem. Solids*, 58 (1997) 1127.

- [7] Wen-zhen Wang, Xin Liu, Yi Meng, Dai-zheng Liao, Zong-hui Jiang, Shi-ping Yan, Geng-lin Wang. *Chem. Res. Chin. Univ.*, 19 (2003) 6.
- [8] R. V. Chastain. *Dissertation Abstr.*, 27 (1966) 124B.
- [9] J. Blake, M. Felloni, P. Hubberstey, C. Wilson, M. Schroder. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 58 (2002) m43.
- [10] Li Mao, Yonghui Wang, Yanjuan Qi, Minhua Cao, Changwen Hu. *J. Mol. Struct.*, 688 (2004) 197.
- [11] N. Okabe, N. Oya. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 56 (2000) 1416.
- [12] Yongli Wei, Hongwei Hou, Linke Li, Yaoting Fan, Yu Zhu. *Cryst. Growth Des.*, 5 (2005) 1405.
- [13] P. Laine, A. Gourdon, J. P. Launay, J. P. Tuchagues. *Inorg. Chem.*, 34 (1995) 5150.
- [14] P. Laine, A. Gourdon, J. P. Launay. *Inorg. Chem.*, 34 (1995) 5129.
- [15] L. C. Nathan, T. D. Mai. *J. Chem. Cryst.*, 30 (2000) 509.
- [16] Yu. Leontiev, M. D. Arion, I. M. Razdobreev, G. A. Kiosse, Yu. V. Yablokov, T. I. Malinovskii, G. A. Popovich. *Dokl. Akad. Nauk SSSR (Russ.) (Proc. Nat. Acad. Sci. USSR)*, 300 (1988) 1129.
- [17] Chengbing Ma, Changneng Chen, Feng Chen, Xiaofeng Zhang, Hongping Zhu, Qiutian Liu, Daizheng Liao, Licun Li. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 76 (2003) 301.
- [18] Kom-Bei Shiu, Chia-Hung Yen, Fen-Ling Liao, Sue-Lein Wang. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 60 (2004) m35.
- [19] Yi-Hang Wen, Zhao-Ji Li, Ye-Yan Qin, Yao Kang, Yu-Biao Chen, Jian-Kai Cheng, Yuan-Gen Yao. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 58 (2002) m762.
- [20] Li Wang, Liying Duan, Dongrong Xiao, Enbo Wang, Changwen Hu. *J. Coord. Chem.*, 57 (2004) 1079.
- [21] K. Hakansson, M. Lindahl, G. Svensson, J. Albertsson. *Acta Chem. Scand.*, 47 (1993) 449.
- [22] P. Laine, A. Gourdon, J. P. Launay. *Inorg. Chem.*, 34 (1995) 5138.

- [23] Lixia Xie, Yongli Wei, Yufei Wang, Hongwei Hou, Yaoting Fan, Yu Zhu. *J. Mol. Struct.*, 692 (2004) 201.
- [24] P. Laine, A. Gourdon, J. P. Launay, J. P. Tuchagues. *Inorg. Chem.*, 34 (1995) 5156.
- [25] J. Harrowfield, Jee Young Kim, Yang Kim, Young Hoon Lee, Sujandi, P. Thuery. *Polyhedron*, 24 (2005) 968.
- [26] J. C. MacDonald, P. C. Dorrestein, M. M. Pilley, M. M. Foote, J. L. Lundburg, R. W. Henning, A. J. Schultz, J. L. Manson. *J. Am. Chem. Soc.*, 122 (2000) 11692.
- [27] J. C. MacDonald, Tzy-Jiun M. Luo, G. T. R. Palmore. *Cryst. Growth Des.*, 4 (2004) 1203.
- [28] G. Nardin, L. Randaccio, R. P. Bonomo, E. Rizzarelli. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1980) 369.
- [29] Ki-Young Choi, Haiil Ryu, Youn-Mook Lim, Nack-Do Sung, Ueon-Sang Shin, Mancheol Suh. *Inorg. Chem. Commun.*, 6 (2003) 412.
- [30] E. E. Sileo, M. A. Blesa, G. Rigotti, B. E. Rivero, E. E. Castellano. *Polyhedron*, 15 (1996) 4531.
- [31] N. Okabe, N. Oya. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 56 (2000) 305.
- [32] C. Sarchet, H. Loiseleur. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, 29 (1973) 1345.
- [33] M. B. Cingi, A. C. Villa, C. Guastini, M. Nardelli. *Gazz. Chim. Ital.*, 102 (1972) 1026.
- [34] Luqin Yang, D. C. Crans, S. M. Miller, A. la Cour, O. P. Anderson, P. M. Kaszynski, M. E. Godzala III, L. D. Austin, G. R. Willsky. *Inorg. Chem.*, 41 (2002) 4859.
- [35] H. Gaw, W. R. Robinson, R. A. Walton. *Inorg. Nuclear Chem. Lett.*, 7 (1971) 695.
- [36] A. Moghimi, M. Ranjbar, H. Aghabozorg, F. Jalali, M. Shamsipur, R. K. Chadah. *J. Chem. Res.*, 477 (2002) 1047.
- [37] Li Wang, Zhongliang Wang, Enbo Wang. *J. Coord. Chem.*, 57 (2004) 1353.
- [38] Li Wang, Juan Li, En-bo Wang. *Chem. Res. Chin. Univ.*, 20 (2004) 127.

- [39] Ru-Qiang Zou, Xian-He Bu, Miao Du, Yun-Xia Sui. *J. Mol. Struct.*, 707 (2004) 11.
- [40] Ruina Yang, Yingfan Liu, Douman Jin. *J. Coord. Chem.*, 55 (2002) 179.
- [41] Ruina Yang, Yuncai Li, Yingfan Liu, Douman Jin. *Huaxue Tongbao (Chin.) (Chem. Bull.)*, (2001) 576.
- [42] N. Bresciani-Pahor, G. Nardin, R. P. Bonomo, E. Rizzarelli. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1984) 2625.
- [43] Long-Gen Zhu, You-Xiang Wang, Chun-Ying Duan, Xing-Shui Yang, Xiao-Zeng You, Jin-Shun Huang. *Huaxue Xuebao (Chin.) (Acta Chim. Sinica)*, 50 (1992) 583.
- [44] Xinlong Wang, Chao Qin, Enbo Wang, Changwen Hu, Lin Xu. *J. Mol. Struct.*, 692 (2004) 187.
- [45] E. Altin, R. Kirchmaier, A. Lentz. *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.*, 219 (2004) 139.
- [46] Chengzhi Xie, Baofeng Zhang, Xuanwen Liu, Xiaoqing Wang, Huizhong Kou, Guangqiu Shen, Dezhong Shen. *Inorg. Chem. Commun.*, 7 (2004) 1037.
- [47] S. K. Ghosh, J. Ribas, P. K. Bharadwaj. *Cryst. Growth Des.*, 5 (2005) 623.
- [48] Miao Du, Hua Cai, Xiao-Jun Zhao. *Inorg. Chim. Acta*, 359 (2006) 673.
- [49] Gui-Ying Dong, Guang-Hua Cui, Sheng-Chun Wang. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 62 (2006) m606.
- [50] J. G. H. du Preez, B. J. A. M. van Brecht. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1989) 253.
- [51] Chen-Xi Zhang, Zhi-Liang Liu, Dai-Zheng Liao, Zong-Hui Jiang, Shi-Ping Yan. *J. Mol. Struct.*, 650 (2003) 21.
- [52] I. Ucar, O. Bulut y col. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 61 (2005) m479.
- [53] M. Devereux, M. McCann, V. Leon, V. McKee, R. J. Ball. *Polyhedron*, 21 (2002) 1063.
- [54] Xiu-Ju Yin, Yi-Min Jiang. *Jiegou Huaxue (Chin.) (Chinese J. Struct. Chem.)*, 20 (2001) 299.

- [55] S. Kumaresan, P. Ramadevi, S. M. Mobin. *Indian J. Chem., Sect. A: Inorg., Bio-inorg., Phys., Theor. Anal. Chem.*, 43 (2004) 1635.
- [56] Hong Su, Yi-Hang Wen, Yun-Long Feng. *Z. Kristallogr. New Cryst. Struct.*, 220 (2005) 560.
- [57] J. G. H. du Preez, H. E. Rohwer, B. J. van Brecht, M. R. Caira. *Inorg. Chim. Acta*, 73 (1983) 67.
- [58] Chen-Xi Zhang, Dai-Zheng Liao, Zong-Hui Jiang, Shi-Ping Yan, Bin Zhao. *Transition Met. Chem.*, 28 (2003) 621.
- [59] N. W. Alcock, G. J. Clarkson, G. A. Lawrance, P. Moore. *Aust. J. Chem.*, 57 (2004) 565.
- [60] A. Moghimi, S. Sheshmani, A. Shokrollahi, M. Shamsipur, G. Kickelbick, H. Aghabozorg. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 631 (2005) 160.
- [61] W. T. A. Harrison, P. Ramadevi, S. Kumaresan. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 62 (2006) m513.
- [62] Wen-Zhen Wang, Xin Liu, Dai-Zheng Liao, Zong-Hui Jiang, Shi-Ping Yan, Geng-Lin Wang. *Inorg. Chem. Commun.*, 4 (2001) 327.
- [63] Chengyang Yue, Zhengzhong Lin, Lian Chen, Feilong Jiang, Maochun Hong. *J. Mol. Struct.*, 779 (2005) 16.
- [64] Jing Xiang, Ye-Gao Yin, Xiao-Chun Huang. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 62 (2006) m4.
- [65] Jing Xiang, Xiang-Cheng Lin. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 62 (2006) m593.
- [66] P. Ramadevi, S. Kumaresan, K. W. Mui. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 61 (2005) m1749.
- [67] N. Bresciani-Pahor, G. Nardin, R. Bonomo, R. Purrello. *Transition Met. Chem.*, 10 (1985) 316.
- [68] Chengbing Ma, Changneng Chen, Qiutian Liu, Daizheng Liao, Licun Li. *Eur. J. Inorg. Chem.*, (2003) 1227.
- [69] D. Choquesillo-Lazarte, P. Brandi-Blanco, J. M. González- Pérez, J. Niclós-Gutiérrez. Observaciones no publicadas.
- [70] A. L. Spek PLATON. A Multipurpose Crystallographic Tool. Universidad de Utrecht, Holanda, 2003.

- [71] G. M. Sheldrick SADABS. Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data. Universidad de Goettingen, Alemania. 1997.
- [72] G. M. Sheldrick, *Acta crystallog., Sect. A: Fundam. Crystallogr.*, 46 (1990) 467.
- [73] G. M. Sheldrick SHELXL-97. Program for the refinement of crystal structures. Universidad de Goettingen, Alemania. 1997.
- [74] J. A. C. Wilson. *Internacional Tables for X-ray Crystallography, Vol. C*, Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, Holanda, 1995.
- [75] Bruker SHELXTL. Integrated system for the determination of crystal structures. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2000.
- [76] A. T. C. North, D. C. Phillips, F. S. Mathews. *Acta Crystallogr., Sect. A: Fundam. Crystallogr.*, 24 (1998) 58.
- [77] M. P. Brandi-Blanco. *Estudio de las interacciones interiónicas en la estructura cristalina de bis-(piridina-2,6-dicarboxilato) cobre(II) trihidrato*. Tesina de Licenciatura, Universidad de Granada, 2002.
- [78] K. Ogawa et al. *Acta Crystallogr., Sect. B*: 35 (1979) 965.
- [79] J. M. González-Pérez, A. G. Sicilia-Zafra, D. Choquesillo-Lazarte, A. Castiñeiras, J. Niclós-Gutiérrez. Comunicación privada, 2006.
- [80] E. Bugella-Altamirano, D. Choquesillo-Lazarte, J. M. González-Pérez, M. J. Sánchez-Moreno, R. Marín-Sánchez, J. D. Martín-Ramos, B. Covelo, R. Carballo, A. Castiñeiras, J. Niclós-Gutiérrez. *Inorg. Chim. Acta*, 339 (2002) 160.
- [81] Chengbing Ma, Cheng Fan, Changneng Chen, Qiutian Liu. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, 58 (2002) m553.
- [82] Shou-Chun Zhang, Ying Shao, Chao Tu, Chun-Hui Dai, Zi-Jian Guo. *Wuji Huaxue Xuebao (Chin.) (Chin. J. Inorg. Chem.)*, 20 (2004) 1159.
- [83] M. P. Brandi-Blanco, D. Choquesillo-Lazarte, J. M. González-Pérez, A. Castiñeiras, J. Niclós-Gutiérrez. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 631 (2005) 2081.
- [84] M. Koman, M. Melnik, J. Moncol. *Inorg. Chem. Commun.*, 3 (2000) 262.
- [85] I. L. Karle, D. Ranganathan, S. Kurur. *J. Am. Chem. Soc.*, 121 (1999) 7156.
- [86] D. S. Marli, M. M. Olsmted, P. K. Mascharak, *J. Mol. Struct.*, 554 (2000) 211.

- [87] M. P. Brandi-Blanco, D. Choquesillo-Lazarte, C. G. García-Collado, J. M. González-Pérez, A. Castiñeiras, J. Niclós-Gutiérrez. *Inorg. Chem. Commun.*, 8 (2005) 231.
- [88] P. Kapoor, A. Kumar, P. Nistandra, P. Venugopalan. *Transit. Met. Chem.*, 25 (2000) 465.
- [89] M. Skiraki. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 54 (1981) 146.
- [90] E. Bugella-Altamirano, J. M González-Pérez, A. G. Sicilia-Zafra, J. Niclós-Gutiérrez, A. Castiñeiras-Campos. *Polyhedron*, 18 (1999) 3333.
- [91] E. Bugella-Altamirano, J. M González-Pérez, D. Choquesillo-Lazarte, A. G. Sicilia-Zafra, R. Carballo, A. Castiñeiras-Campos. J. Niclós-Gutiérrez. *Inorg. Chem. Commun.*, 6 (2003) 71.
- [92] María José Sánchez Moreno. “*Quelatos de cobre(II) con ligandos tipo N-bencil o N-fenetil-iminodiacetato (2-) : síntesis, estructura y propiedades*”, Tesis Doctoral, Universidad de Granada, 2002.
- [93] Carolina Alarcón Payer, D. Choquesillo-Lazarte, A. Castiñeiras, J. M. González-Pérez, J. Niclós-Gutiérrez . Comunicación privada, 2005.
- [94] Elena Bugella Altamirano, “*Quelatos de cobre(II) y otros cationes divalentes derivados del ácido N-(2-acetamido)iminodiacético en estado sólido*” . Tesis Doctoral, Universidad de Granada, 2003.
- [95] B. J. Hathaway, D. E. Billing. *The electronic properties and stereochemistry of mono-nuclear complexes of the copper(II) ion. Coord. Chem. Rev.* 5 (1970) 143.
- [96] P.Brandi-Blanco, D. Choquesillo-Lazarte, J. M. González-Pérez A. Castiñeiras, J. Niclós-Gutiérrez .Comunicación privada 2007.
- [97] B. Lippert. *Coord. Chem. Rev.*, 487 (2000) 200.
- [98] Bencini , D. Gatteschi. "*Electron Paramagnetic Resonance of Exchange Coupled Systems*", Springer-Verlag, Berlin, 1990.
- [99] R. Takeda, S. Mitsuio, S. Yamanaka, K. Yamaguchi. *Polyhedron*, 24 (2005) 2238-2241.
- [100] E. Wasserman, L. C. Snyder, W. A. Yager. *J. Chem. Phys.*, 41 (1964) 1763.



